

NOV 12 1934

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

17)
HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

at-
V₁
de

von
KARL SCHEEL

91. BAND. 5. UND 6. HEFT

MIT 53 TEXTFIGUREN

(ABGESCHLOSSEN AM 5. OKTOBER 1934)



VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1934

Zeitschrift für Physik

erscheint zwangsläufig in einzelnen Heften; 12 Hefte bilden einen Band.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung sowie durch die Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstraße 23/24, zu beziehen. Die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft erhalten die Zeitschrift für Physik zu einem mit dem Vorstande der Gesellschaft vereinbarten Vorzugspreis geliefert.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Kalenderjahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Hieraus ergibt sich, daß grundsätzlich nur Arbeiten angenommen werden können, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Weitere 75 Exemplare werden, falls bei Rücksendung der 1. Korrektur bestellt, gegen eine angemessene Entschädigung geliefert. Darüber hinaus gewünschte Exemplare müssen zum gleichen Preise berechnet werden, den die Arbeit im Heft kostet, da die umfangreiche Versendung von Sonderdrucken den Absatz der Zeitschrift schädigt. Dissertationsexemplare werden von der Verlagsbuchhandlung grundsätzlich nicht geliefert.

Autorkorrekturen, d. h. nachträgliche **Textänderungen** werden, soweit sie 10% der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Manuskriptsendungen sind zu richten an Herrn **Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Karl Scheel, Berlin - Dahlem, Werderstraße 28.**

91. Band

Inhalt

5. und 6. Heft

S→

	Seite
E. David , Spinwechselwirkung mit Austausch bei Alkaliatomen. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Juli 1934)	289
F. Seidl , Elektrische Leitfähigkeit von Bernstein bei verschiedenen Drucken. (Nach Versuchen in Gemeinschaft mit A. Schestag.) Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 6. August 1934)	318
M. Herzberger , Über ein Dualitätsprinzip in der Optik. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 11. August 1934)	323
Otto Pip , Über das anodische Verhalten des Thalliums in den Halogenwasserstoffsäuren. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 31. Juli 1934)	329
Gerhard Apelt , Einfluß von Belastungsgeschwindigkeit und Verdrehungsverformung auf die Zerreißfestigkeit von Glasstäben. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 7. August 1934)	336
Gerhard Thierbach , Zerreißfestigkeit plastisch verformter Glasstäbe. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 7. August 1934)	344
Witold Jacyna (Jacyno) , Die Eigenschaften der reellen Gase auf Grund der thermodynamischen Zustandsgleichung. I. Der Joule-Thomson-Effekt des Heliums in Abhängigkeit vom Druck und von der Temperatur. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Juli 1934)	349
Witold Jacyna (Jacyno) , Bemerkung über die Gültigkeitsgrenzen des Theorems der präliminaren Auswahl der willkürlichen Funktionen in der thermodynamischen Zustandsgleichung. (Eingegangen am 11. August 1934)	353
Janina Świętosławska , Beitrag zur Erforschung der Bandenfluoreszenz des Cadmiumdampfes. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 26. Juli 1934)	354
J. Mattauch , Zur Systematik der Isotopen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 1. August 1934)	361
G. Hettner, R. Pohlman und H. J. Schumacher , Die Struktur des Ozon-Moleküls und seine Banden im Ultrarot. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 9. August 1934)	372
G. Herzberg und J. W. T. Spinks , Über das Rotationsschwingungsspektrum des Acetylens (C_2H_2). Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 9. August 1934)	386
Hans Bomke , Über die Natur der metallischen Bindung. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 9. August 1934)	400
G. Tammann , Die Abhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität des Wassers und seiner KJ-Lösungen von der Temperatur. (Eingeg. am 9. August 1934)	410
E. Hiedemann und N. Seifen , Optischer Nachweis der Oberschwingungen eines Piezoquarzes und der starken Abflachung seiner Resonanzkurve durch Flüssigkeitsdämpfung. Mit 2 Abbildungen. (Eingeg. am 13. August 1934)	413
Ch. Bachem und E. Hiedemann , Einige Interferenzversuche mit Ultraschallwellen. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 17. August 1934)	418
A. Becker und Ilsemarie Schaper , Temperaturabhängigkeit der totalen Trägerbildung in Luft. II. Mit 5 Abbildungen. (Eingegang. am 20. August 1934)	422

Spinwechselwirkung mit Austausch bei Alkaliatomen.

Von E. David in Hamburg.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Juli 1934.)

Die verkehrten Alkalidublette sind ohne Berücksichtigung der Austauschintegrale der Spinwechselwirkung nicht zu erklären. Aus dem Ansatz der Eigenfunktion des Gesamtatoms als Determinante aus den Hartree-Funktionen der einzelnen Elektronen folgt bei Durchführung der Störungsrechnung die Aufspaltung der Spinstörenergie in klassisches und Austauschintegral. Für die Wechselwirkungsenergie zweier Spinelektronen wird der Breitsche Operator verwendet. Als Beispiel ist zunächst der einfachste Fall, der Term Lithium $2 p$ numerisch durchgerechnet, der allerdings experimentell keine verkehrte, sondern nur die anormal kleine Dublettaufspaltung $\Delta v_{\text{exper.}} = + 0,34 \text{ cm}^{-1}$ zeigt. Theoretisch ergibt das genannte klassische Integral zur Aufspaltung einen Beitrag $\Delta v = + 0,71 \text{ cm}^{-1}$, das Austauschintegral $\Delta v = - 0,45 \text{ cm}^{-1}$, zusammen $\Delta v_{\text{theor.}} = + 0,26 \text{ cm}^{-1}$. Das anormal kleine Li-Dublett wird also durch den negativen Beitrag des Austauschintegrals erklärt. Die noch vorhandene Abweichung von $0,08 \text{ cm}^{-1}$ bedeutet, wie sich später ergibt, eine nur 6%ige Ungenauigkeit der gesamten Elektronenwechselwirkung. Sie entspricht recht gut dem Fehler, der nach einer Schätzung durch die Benutzung der Hartree-Funktionen verursacht wird. Um in den folgenden Ausführungen den Überblick nicht zu stören, sind die Rechnungen abgetrennt und werden in Teil II gesondert gebracht.

Teil I: Überblick über Problem, Gang der Rechnung und Ergebnisse.

§ 1. Reguläre und verkehrte Dublette. Ein Alkaliatom besteht bekanntlich aus einem edelgasartigen Rumpf und einem Leucht- oder Valenzelektron. Durch die Hauptquantenzahl n und das Bahnimpulselement l des Leuchtelektrons ist ein Term im groben bestimmt. Durch die beiden Einstellmöglichkeiten des Spins des Leuchtelektrons parallel und antiparallel zum Bahnmoment wird der Term in das Dublett aufgespalten. Klassisch kann man sich das so vorstellen: Um das magnetische Feld am Ort des Spins zu erhalten, lässt man den Rumpf die Relativbewegung um das festgehaltene Leuchtelektron ausführen.

Wie aus der Fig. 1 hervorgeht, steht bei entgegengesetzter Richtung von Spin (mechanisches Spinnmoment) und Bahnmoment das magnetische Spinnmoment parallel zum Feld. In diesem Falle ist die Energie niedriger, im anderen Falle, Spin antiparallel Bahn, ist sie höher. Es entspricht also dem niedrigeren Gesamtimpulsmoment die niedrigere, dem höheren die höhere Energie. Wenn das tatsächlich so ist, sprechen wir von einem regulären Dublett. Nun gibt es bei den Alkalien aber auch eine Anzahl

Terme, bei denen die Aufspaltung im umgekehrten Sinne erfolgt, und die als verkehrte Doublets bezeichnet werden. Experimentell ist die Entscheidung, wie die Komponenten des Terms zuzuordnen sind, mit Hilfe des Zeeman-Effekts möglich. Verkehrt sind die Terme: $Mg^+ 3d$, $Al^{++} 3d$, sämtliche d -Terme des Kaliums und $Cs 4f$. Außerdem gibt es eine Anzahl Terme, bei denen die Aufspaltung viel kleiner ist, als man bei alleiniger Berücksichtigung der Wirkung des Magnetteldes der relativen Bahnbewegung

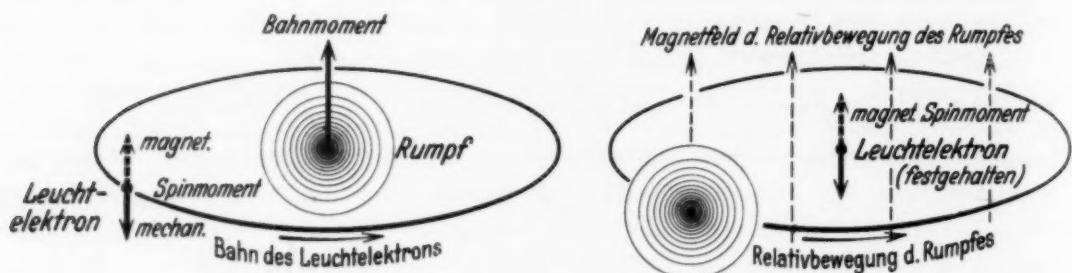


Fig. 1. Klassisches Modell.

von Rumpf und Leuchtelektron auf den Spin des Leuchtelektrons erwartet („klassischer“ Teil der Aufspaltung). Terme mit zu kleiner Aufspaltung sind z. B. $Li 2p$, $Na 3d$ usw.

Zu der positiven klassischen Aufspaltung, die selbstverständlich immer vorhanden ist, muß eine klassisch nicht verständliche Wechselwirkung hinzukommen, deren Vorzeichen negativ ist. Diese zusätzliche Wechselwirkung wird später durch die Austauschintegrale wiedergegeben.

§ 2. Eigenfunktion des Atoms. Die beste Näherung für die Eigenfunktion des Atoms, die der Rechnung zugänglich ist, erhält man durch multiplikative Zusammensetzung aus den Hartree-Funktionen der einzelnen Elektronen. Die Eigenfunktion eines Elektrons ist in Polarkoordinaten separiert in einen Radialteil $R(r)$, einen winkelabhängigen Teil¹⁾ $Y(\vartheta, \varphi)$ und die Paulische Spinfunktion²⁾ γ . Sie sieht also so aus:

$$\psi_v(i) = R_v(r_i) Y_v(\vartheta_i \varphi_i) \gamma_v(i).$$

Die Indizes v und i bedeuten: In die Eigenfunktion Nummer v sind die Koordinaten des i -ten Elektrons eingesetzt. Da es stets selbstverständlich ist, welche Koordinate in eine bestimmte Funktion einzusetzen ist, wird durchweg für z. B. $R(r_i)$, $Y(\vartheta_i \varphi_i)$ einfach $R(i)$, $Y(i)$ gesetzt.

¹⁾ Die in dieser Arbeit benötigten Formeln usw. über die Kugelflächenfunktionen $Y_{lm}(\vartheta \varphi)$ sind in § 9 angegeben. — ²⁾ Siehe § 8.

Die näherungsweise Eigenfunktion des Gesamtatoms ($2z$ Rumpf-elektronen und ein Leuchtelektron) ist nach dem Pauli-Prinzip die Determinante:

$$\Psi = \begin{vmatrix} \psi_1(1), \psi_1(2) \dots \psi_1(2z+1) \\ \psi_2(1) \\ \vdots \\ \psi_{2z+1}(1) \dots \psi_{2z+1}(2z+1) \end{vmatrix}. \quad (1)$$

§ 3. Störungsenergie. Es gibt zwar bisher keine exakte relativistische Formulierung der Wechselwirkung zweier Elektronen. Für unser Problem genügt aber, da wir mit der ersten Näherung der Störungstheorie auszukommen hoffen, die Breitsche Näherung¹⁾. Bis auf für uns belanglose Glieder höherer Ordnung in der Sommerfeldschen Feinstrukturkonstanten $\alpha = 1/137$ beträgt die gegenseitige potentielle Energie zweier bewegter Elektronen Nr. 1 und 2 bei Verwendung atomarer Einheiten²⁾

$$H_{12} = +\alpha^2 \left\{ \left[\frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2}{r_{12}^3}, -\frac{\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2}{2} \right], \mathbf{s}^1 \right\} + \left\{ \left[\frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2}{r_{12}^3}, -\mathbf{p}_1 + \frac{\mathbf{p}_2}{2} \right], \mathbf{s}^2 \right\} + \alpha^2 \frac{1}{r_{12}^5} \{ -3(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2, \mathbf{s}^1)(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2, \mathbf{s}^2) + r_{12}^2 (\mathbf{s}^1, \mathbf{s}^2) \} \quad (2)$$

+ von den Spinen unabhängige Glieder.

Die Vektoren \mathbf{s} bestehen aus den Paulischen Spinmatrizen³⁾. Der obere Index gibt an, auf welches Elektron sie anzuwenden sind. Die spinunabhängigen Glieder werden bei unserem Problem nicht gebraucht, da sie nichts zur Dublettaufspaltung beitragen.

Nach der Störungstheorie hat man zur Berechnung der Störungsenergie mit dem Operator $H_{j,k}$ unter Einführung einiger sogleich anzugebender Größen folgende Integrale über die Eigenfunktion Ψ des Systems zu bilden:

$$E^{\text{Kern}} = \sum_{j=1}^{2z+1} \frac{\int \Psi^* H_j^{\text{Kern}} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau}, \quad (3a)$$

$$E^{\text{El.}} = \sum_{j < k} \frac{\int \Psi^* H_{jk} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau}. \quad (3b)$$

$E^{\text{El.}}$ ist die Wechselwirkungsenergie⁴⁾ der Elektronen untereinander. Da jedes Elektron auf jedes andere wirkt, wird über die Nummern j und k

¹⁾ G. Breit, Phys. Rev. **34**, 552, 1929; **39**, 616, 1932; siehe auch H. Bethe, Handb. d. Phys. XXIV/1, S. 377. — ²⁾ H. Bethe, ebenda, S. 273. — ³⁾ Siehe § 8.

— ⁴⁾ Die E sind genau genommen Matrixelemente der Störungsenergie, wir bezeichnen sie nur abkürzenderweise direkt als Energien.

der Elektronen summiert. Die Wechselwirkung zwischen Kernladung und Elektronenspin gibt E^{Kern} . Den Operator H_j^{Kern} erhält man, indem man in (2) z. B. an Stelle der auf das Elektron Nr. 1 bezogenen Größen die entsprechenden Größen für den Kern einsetzt: d. h. $\mathbf{r}_1 = 0; \mathbf{p}_1 = 0; \mathbf{s}^1 = \mathbf{0}^1$) und für die Ladung, die als Faktor vor dem ganzen Operator steht, $+Z$ an Stelle von -1 .

$$H^{\text{Kern}} = +\alpha^2 Z \left(\left[\frac{\mathbf{r}_2}{r_2^3}, \frac{1}{2} \mathbf{p}_2 \right], \mathbf{s}^2 \right). \quad (4)$$

Die Integrale (3) über eine Gesamteigenfunktion Ψ des Systems lassen sich durch Integrale über die einzelnen Eigenfunktionen ψ , aus denen Ψ ja in Form der Determinante (1) gebildet ist, ersetzen. Die Umrechnung wird in § 7 ausgeführt. $E^{\text{El.}}$ zerfällt dabei in das klassische Integral $E^{\text{Klass.}}$ und das Austauschintegral $E^{\text{Aust.}}$. Wir definieren die Vorzeichen so, daß die Gesamtstörerenergie E die Summe der drei Bestandteile ist:

$$E = +E^{\text{Kern}} + E^{\text{Klass.}} + E^{\text{Aust.}}. \quad (5)$$

In den umgeformten Integralen treten stets nur das Leuchtelektron, dem wir die Nr. 2 geben, und ein Rumpfelektron, das Nr. 1 genannt wird, auf. Die Laufzahl für die Summation ist die Nr. ν der Eigenfunktion des Rumpfelektrons. Für die Eigenfunktion des Leuchtelektrons, ψ_{2z+1} , führen wir die Abkürzung χ ein:

$$E^{\text{Kern}} = \int \chi^*(2) H_{\frac{1}{2}}^{\text{Kern}} \chi(2) d\tau_2, \quad (6a)$$

$$E^{\text{Klass.}} = \sum_{\nu=1}^{2\kappa} \int \psi_{\nu}^*(1) \chi^*(2) H_{12} \psi_{\nu}(1) \chi(2) d\tau_1 d\tau_2, \quad (6b)$$

$$E^{\text{Aust.}} = - \sum_{\nu=1}^{2\kappa} \int \chi^*(1) \psi_{\nu}^*(2) H_{12} \psi_{\nu}(1) \chi(2) d\tau_1 d\tau_2. \quad (6c)$$

Die innere Spinwechselwirkungsenergie des Rumpfes fällt weg, wie man verhältnismäßig leicht nachrechnen kann. Das hat zur Folge, daß man in (6) je eine Summation weniger hat wie bei den entsprechenden Integralen (3). Für uns wäre eine innere Spinwechselwirkung des Rumpfes aber sowieso belanglos, da sie nur eine nicht beobachtbare Termverschiebung verursachen würde, aber keinen Einfluß auf die Aufspaltung hätte. [In Gleichung (13) wäre der Beitrag des Rumpfes zu E_{11} , E_{22} und E_{33} gleich, da der Rumpf von den Quantenzahlen des Leuchtelektrons unabhängig ist.]

¹⁾ Daß z. B. gerade in dem Fall Lithium, den wir behandeln, ein Kernspin vorhanden ist, spielt für uns keine Rolle, denn er verursacht nur eine kaum auflösbare Hyperfeinstruktur der einzelnen Komponenten des Dubletts.

§ 4. Matrix der Störungsenergie. Die einzelnen Eigenfunktionen

$$\psi = R_{n l}(r) Y_{l m}(\vartheta, \varphi) \gamma_{m_s} \quad (7)$$

sind durch die Hauptquantenzahl n , die Bahndrehimpulsquantenzahl l , die z -Komponente des Bahndrehimpulses m und die Spinquantenzahl m_s festgelegt¹⁾. Im folgenden werden die Quantenzahlen der Rumpfelektronen mit $n' l' m' m'_s$ bezeichnet, während die Quantenzahlen ohne Strich dem Leuchtelektron zugeordnet sind. Der Rumpf besteht aus abgeschlossenen Schalen, d. h. in einer Schale $n' l'$ sind die Zustände mit den möglichen m' , $-l' \leq m' \leq +l'$ und für ein bestimmtes m' die beiden Möglichkeiten $m'_s = -\frac{1}{2}$ und $m'_s = +\frac{1}{2}$, besetzt. In den Integralen (6b) und (6c) kann daher die Summe über die Nummern ν der Eigenfunktionen als Summe über die Quantenzahlen der Rumpfelektronen geschrieben werden:

$$\sum_{\nu} \rightarrow \sum_{n' l'} \sum_{m' = -l'}^{+l'} \sum_{m'_s = -\frac{1}{2}}^{+\frac{1}{2}} . \quad (8)$$

Während die Quantenzahlen für die Rumpfelektronen festgelegt sind, ist die Eigenfunktion des Leuchtelektrons hinsichtlich m und m_s entartet. Die ungestörte Energie eines Zustandes wird bereits durch n und l festgelegt. Da über m und m_s noch frei zu verfügen ist, hat man zu derselben Energie $2(2l+1)$ verschiedene Eigenfunktionen in der Form (7). Eine wichtige Eigenfunktion des Leuchtelektrons ist in erster Näherung eine Linearkombination dieser speziellen Funktionen. Nun ist aber der Operator für die z -Komponente des Gesamtimpulsmoments, $\sum_i ([\mathbf{r}_i \mathbf{p}_i]_z + \mathbf{s}_z^i)$, sowohl

mit dem Hamilton-Operator ohne Störung wie auch mit dem Störoperator zu vertauschen²⁾. Das bedeutet, daß die z -Komponente des Gesamtimpulses, die wegen der Edelgasartigkeit des Rumpfes gleich der des Leuchtelektrons, $m + m_s$, ist, auch im gestörten Falle eine Konstante der Bewegung ist. Man darf also nur spezielle Funktionen mit gleichem $m + m_s$, von denen es im allgemeinen je zwei gibt, linear kombinieren.

Nehmen wir z. B. den bestimmten Wert $m + m_s = l - \frac{1}{2}$, so haben wir die beiden speziellen Funktionen mit den Quantenzahlen $m = l$, $m_s = -\frac{1}{2}$ und $m = l - 1$, $m_s = +\frac{1}{2}$ zur Verfügung. Wir nennen sie

$$\begin{aligned} \chi_2: & m = l, \quad m_s = -\frac{1}{2}, \\ \chi_3: & m = l - 1, \quad m_s = +\frac{1}{2}. \end{aligned} \quad (9)$$

¹⁾ Bei m_s ist s kein Index, sondern es dient nur in üblicher Weise zur Unterscheidung der z -Komponente des Spinnmoments m_s von der des Bahnmoments m .

²⁾ Auf die Wiedergabe des rechnerisch ein wenig umständlichen Beweises möge hier verzichtet werden.

Diese zur Kennzeichnung der Eigenfunktion χ des Leuchtelektrons neu eingeführten Indizes benutzen wir auch zur Festlegung der Störintegrale (6), in denen bisher die Eigenfunktionen χ^* und χ des Leuchtelektrons unbestimmt waren. Wir definieren

$$E_{ik} = \int \chi_i^*(\tau) \dots \chi_k(\tau) d\tau. \quad (10)$$

Die für die Indizierung unwesentlichen und bei (6a, b und c) verschiedenartigen Bestandteile der Integrale, wie die Koordinatennummern (1) und (2), die Eigenfunktionen ψ_r der Rumpfelektronen und die Operatoren, sind weggelassen. E soll nach (5) die Summe der drei Integrale (6) bedeuten.

Die möglichen Störenergien ε_τ sind nach dem Schema der Störungsrechnung die beiden Lösungen der Determinante:

$$\begin{vmatrix} E_{22} - \varepsilon_\tau, & E_{23} \\ E_{32}, & E_{33} - \varepsilon_\tau \end{vmatrix} = 0. \quad (11)$$

Eine Lösung, ε_1 , entspricht der Stellung Spin parallel Bahn, die andere, ε_2 , der Stellung Spin antiparallel Bahn. Mathematisch drückt sich das folgendermaßen aus: Auch im gestörten Falle ist der Betrag des Gesamtimpulsmomentes, $\sqrt{j(j+1)}$, quantisiert. j kann $l + \frac{1}{2}$ oder $l - \frac{1}{2}$ sein. ε_1 entspricht $j = l + \frac{1}{2}$, ε_2 dagegen $j = l - \frac{1}{2}$.

Gibt man $m + m_s$ die Werte $l - \frac{3}{2}, l - \frac{5}{2}, \dots, -(l - \frac{1}{2})$, so erhält man $2l - 1$ weitere Determinanten in der Art (11). Jede einzelne muß dieselben beiden Lösungen ε_1 und ε_2 haben, denn die Auszeichnung der z -Achse und die damit verbundene Quantisierung der z -Komponente des Gesamtimpulsmomentes, der wir diese Vielheit von Determinanten verdanken, hat ja bei unserem Problem keinen physikalischen Sinn.

Eine Ausnahmestellung haben die Werte $m + m_s = l + \frac{1}{2}$ und $m + m_s = -(l + \frac{1}{2})$. Es gibt z. B. für den ersten nur die eine spezielle Eigenfunktion

$$\chi_1: m = l, m_s = +\frac{1}{2}, \quad (12)$$

die mithin schon eine richtige Eigenfunktion sein muß. Infolgedessen ist E_{11} eine richtige Störenergie, nämlich ε_1 , denn die z -Komponente $l + \frac{1}{2}$ des Gesamtimpulsmomentes ist nur bei $j = l + \frac{1}{2}$ möglich. Wir brauchen aus der Determinante (11) nur noch die Summe der beiden Lösungen $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = E_{22} + E_{33}$ zu entnehmen, um ε_2 zu bestimmen. Die Termaufspaltung $\varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$, die uns allein interessiert, beträgt dann:

$$\varepsilon = 2E_{11} - (E_{22} + E_{33}). \quad (13)$$

Für die spätere Rechnung ist es ein wesentlicher Vorteil, daß die Nichtdiagonalelemente E_{23} und E_{32} der Determinante (11) nicht berechnet

werden müssen, denn ihre Berechnung wäre erheblich mühevoller als die der Diagonalelemente.

§ 5. Grundzüge der Integration. In den Integralen (6) ist für jedes Elektron über die drei Raumkoordinaten und die Spinkoordinate zu integrieren. Wegen der Quantisierung des Spins sind die Spinintegrale zwar zu Summen mit nur zwei Summanden entartet, wir wollen aber trotzdem der Einheitlichkeit halber die Bezeichnung Spinintegrale verwenden.

Zur Berechnung separieren wir die Integrale in Produkte von reinen Spinintegralen, reinen Integralen über die Winkel ϑ und φ und Integralen über r . Unter Separation wird hier stets Umformung eines Ausdrucks in eine *Summe* von Produkten verstanden, deren einzelne Faktoren nur von je einer Koordinate r , ϑ , φ oder „ m_s “ abhängen. Während sich die Spin- und Winkelintegrationen in geschlossener Form durchführen lassen, müssen wir die Radialintegrale numerisch rechnen.

Die Spinfunktionen und -operatoren stehen von vornherein als Faktoren der anderen Größen da. In dem Operator H_{12} nach (2) treten die Spinoperatorvektoren $s = (s_x, s_y, s_z)$ in der ersten Zeile als Skalarprodukte mit anderen Größen auf, während in der zweiten Zeile Produkte von je zwei Spinoperatoren auftreten. Wir wenden die Spinoperatoren auf die in den Integralen dahinterstehenden Spinfunktionen an und führen die Spinintegration durch. Zweckmäßigerweise summieren wir auch über m'_s , d. h. wir fassen die Paare Rumpfelektronen mit entgegengesetztem Spin und sonst gleicher Eigenfunktion zusammen. Für Diagonalelemente E_{ii} finden wir bei gesonderter Betrachtung der einzelnen Spinoperatorbestandteile von H_{12} die Ergebnisse: Die Produkte von je zwei Spinoperatoren und die x - und y -Komponenten der einfachen Spinoperatoren ergeben 0. Bei den z -Komponenten s_z^1 und s_z^2 dagegen haben die Spinintegrale den Wert:

$m_s \cdot$ ganz einfache Zahlenfaktoren.

Für die Winkelintegration brauchen wir von dem Operator H_{12} nur die bei s_z^1 und s_z^2 stehenden Faktoren zu berücksichtigen, d. h. die z -Komponenten von $[r_1 - r_2/r_{12}^3, p_1$ bzw. $p_2]$, denn alles andere fällt ja schon durch die Spinintegration weg. Ausgeschrieben geht der Operator über in Ausdrücke von der Form:

$$\frac{x_1 - x_2}{r_{12}^3} \cdot \frac{\partial}{\partial y} .$$

Ohne weiters lässt sich $\partial/\partial y$ separieren:

$$\frac{\partial}{\partial y} = \sin \vartheta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos \vartheta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{1}{r} \frac{1}{\sin \vartheta} \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} . \quad (14)$$

Würde man aber $x_1 - x_2/r_{12}^3$ in der gewöhnlichen Weise durch $r_1, r_2, \vartheta_1, \vartheta_2, \varphi_1$ und φ_2 ausdrücken, so wäre an eine Separation nicht zu denken. Hier kann man sich nach einem Vorschlag von Bethe durch Kugelfunktionsentwicklung helfen.

Bekannt ist die Entwicklung

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{\bar{l}=0}^{\infty} \sum_{\bar{m}=-\bar{l}}^{+\bar{l}} \frac{4\pi}{2\bar{l}+1} \frac{r_1^{\bar{l}}}{r_2^{\bar{l}+1}} Y_{\bar{l}\bar{m}}^*(1) Y_{\bar{l}\bar{m}}(2) \quad r_1 < r_2. \quad (15)$$

Differenziert man diese Identität auf beiden Seiten partiell z. B. nach x_2 , so entsteht links der gewünschte Ausdruck $x_1 - x_2/r_{12}^3$, rechts erhält man eine Kugelfunktionsentwicklung dafür. Für $r_1 < r_2$ und $r_2 < r_1$ sind die Entwicklungen etwas verschieden, sodaß man für beide Gebiete getrennt rechnen muß.

Recht unangenehm erscheint hier noch die unendliche Summe über \bar{l} und \bar{m} , aber die Integrale über ϑ und φ , die wir jetzt ausführen können, sind nur für einige wenige \bar{l} und \bar{m} nicht Null. Die durch \bar{l} bestimmten r -Potenzen, die von der Entwicklung des Operators herrühren, sind später in die Radialintegrale einzufügen.

Das Ergebnis der Integration über ϑ und φ zusammengenommen mit der Summation über m' (Zusammenfassung einer Schale des Rumpfes) ist, abgesehen von der Verschiedenartigkeit des Zahlenfaktors, für die Integrale (6a), (6b) und (6c) dasselbe, nämlich:

$m \cdot$ einfachen Zahlenfaktor.

Durch die Ausführung der Spin- und Winkelintegrationen erhalten die Diagonalelemente der Integrale (6), wenn wir die Zahlenfaktoren durch das Symbol K , die Radialintegrale durch das Symbol Rd darstellen, die Form:

$$E_{ii} = m_s \cdot m \cdot K \cdot Rd. \quad (16)$$

Diese Form gilt sowohl für E^{Kern} , wie auch für $E^{\text{Klass.}}$ und $E^{\text{Aust.}}$. Deswegen können wir die Dublettaufspaltung ε wie E zerlegen in

$$\varepsilon = \varepsilon^{\text{Kern}} + \varepsilon^{\text{Klass.}} + \varepsilon^{\text{Aust.}}. \quad (17)$$

Das Einsetzen der Quantenzahlen m_s und m in (16) nach (9) und (12) ergibt für die ersten drei Diagonalelemente E_{ii} , die für die Berechnung von ε ja nur gebraucht werden:

$$E_{11} = \frac{1}{2} l \cdot K \cdot Rd; \quad E_{22} = -\frac{1}{2} l \cdot K \cdot Rd; \quad E_{33} = \frac{1}{2} (l-1) \cdot K \cdot Rd.$$

Zu beachten ist, daß die Zahlenfaktoren und Radialintegrale $K \cdot Rd$ für alle Diagonalelemente E_{ii} gleich sind.

Nach Gleichung (13) berechnen wir die Dublettaufspaltung

$$\epsilon = (l + \frac{1}{2}) K R d. \quad (18)$$

Um die Aufspaltung zu erhalten, haben wir also in die wie in (16) dargestellten Integrale an Stelle von $m_s \cdot m$ formal den Faktor $l + \frac{1}{2}$ einzusetzen.

§ 6. Radialintegrale, Ergebnisse. Als Beispiel soll der Term Lithium $2 p$ behandelt werden. Der Lithiumrumpf besteht aus zwei Elektronen mit den Quantenzahlen $n' = 1$, $l' = 0$ und die Quantenzahlen des Leuchtelektrons sind bei $2 p$: $n = 2$, $l = 1$. Für die mit r multiplizierten Radialteile der Eigenfunktionen führen wir die Abkürzungen ein:

$$\begin{aligned} \mathfrak{R} &= r R_{10} \quad \text{Rumpfelektronen}, \\ \mathfrak{L} &= r R_{21} \quad \text{Leuchtelektron}. \end{aligned} \quad (19)$$

Mit diesen Funktionen schreiben wir die von der Integration verbliebenen Radialintegrale aus.

$$\epsilon^{\text{Kern}} = + \frac{3}{4} \alpha^2 Z \int_0^\infty \mathfrak{L}^2 \frac{1}{r^3} dr, \quad (20 \text{ a})$$

$$\epsilon^{\text{Klass.}} = - \frac{3}{4} \alpha^2 \int_0^\infty \mathfrak{L}^2 \frac{1}{r^3} dr 2 \int_0^r \mathfrak{R}^2 dr, \quad (20 \text{ b})$$

$$\epsilon^{\text{Aust.}} = - \frac{3}{4} \alpha^2 \left\{ \begin{aligned} &+ \int_0^\infty \left(\mathfrak{R} \frac{d\mathfrak{L}}{dr} - \mathfrak{L} \frac{d\mathfrak{R}}{dr} \right) dr \left[\frac{1}{r^3} \int_0^r \mathfrak{R} \mathfrak{L} r dr + \int_r^\infty \frac{\mathfrak{R} \mathfrak{L}}{r^2} dr \right] \\ &+ \int_0^\infty \frac{\mathfrak{R} \mathfrak{L}}{r} dr \left[- \frac{1}{r^3} \int_0^r \mathfrak{R} \mathfrak{L} r dr + 2 \int_r^\infty \frac{\mathfrak{R} \mathfrak{L}}{r^2} dr \right]. \end{aligned} \right\} \quad (20 \text{ c})$$

Die zur Bestimmung der Radialfunktionen \mathfrak{R} und \mathfrak{L} verwendete Methode wird in § 13 näher erläutert. Graphisch sind die Funktionen in Fig. 3 dargestellt. Das Endergebnis der numerischen Auswertung der Integrale (20) ist, wenn wir von den atomaren Einheiten auf die optisch gebräuchlicheren Wellenzahlen ν übergehen (α^2 atom. Einh. = $11,70 \text{ cm}^{-1}$):

$$\begin{aligned} \Delta \nu^{\text{Kern}} &= + 1,55 \text{ cm}^{-1}, \\ \Delta \nu^{\text{Klass.}} &= - 0,84 \text{ cm}^{-1}, \\ \Delta \nu^{\text{Aust.}} &= - 0,45 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned} \quad (21)$$

Zusammengefaßt beträgt die theoretische Aufspaltung des Terms Lithium $2 p$

$$\underline{\underline{\Delta \nu_{\text{theor.}} = + 0,26 \text{ cm}^{-1}}} \quad (22)$$

gegenüber einer experimentell bestimmten Aufspaltung

$$\underline{\underline{\Delta \nu_{\text{exp.}} = + 0,34 \text{ cm}^{-1}}}. \quad (23)$$

Die Abweichung ist gut durch systematische Fehler der Rechnung zu erklären. Die elektrostatische Abstoßung zwischen Leuchtelektron und Rumpfelektronen ist bei den verwendeten Eigenfunktionen nur zum Teil berücksichtigt. Für die Berechnung der Eigenfunktion des Leuchtelektrons ist zwar eine Polarisation des Rumpfes angenommen, aber in die radialen Integrale wurde die nicht durch das Leuchtelektron gestörte Verteilung \mathfrak{R} der Rumpfladung eingesetzt. Der mittlere Abstand zwischen Leuchtelektron und Rumpfelektronen ist tatsächlich größer als bei den verwendeten Verteilungsfunktionen, denn die Coulombsche Abstoßung vom Leuchtelektron aus drängt ja den Schwerpunkt der Rumpfladung auf die gegenüberliegende Seite des Kerns. Da die Spinwechselwirkung etwa mit $1/r_{12}^2$ abfällt, hat ein größerer mittlerer Abstand ein Kleinerwerden der Integrale $\varepsilon^{\text{Klass.}}$ und $\varepsilon^{\text{Aust.}}$, die die Elektronenwechselwirkung darstellen, zur Folge. Die Größenordnung des Fehlers, $0,08 \text{ cm}^{-1}$, das ist etwa 6% der gesamten Elektronenwechselwirkung ($\Delta \nu^{\text{Klass.}} + \Delta \nu^{\text{Aust.}} = -1,29 \text{ cm}^{-1}$), erscheint ganz plausibel.

Die Wechselwirkung mit dem Kern, $\varepsilon^{\text{Kern}}$, wird durch die Polarisation des Rumpfes nicht beeinflußt und wird deshalb etwa richtig sein.

Ein erheblich falsches Resultat, nämlich $\Delta \nu = +0,71 \text{ cm}^{-1}$ erhält man jedenfalls, wenn man die Austauschwechselwirkung wegläßt.

Teil II. Ausführung der Rechnungen.

§ 6. Umformung der Störintegrale. Die Störintegrale (3) sind über die Eigenfunktion Ψ des Gesamtsystems erstreckt. Sie sollen in die Integrale (6) über die einzelnen Eigenfunktionen ψ übergeführt werden.

Wir berechnen zunächst den Nenner in (3), das Normierungsintegral $\int \Psi^* \Psi d\tau$.

Die Eigenfunktionen ψ , sollen orthogonal und auf 1 normiert sein.

$$\int \psi_j^*(i) \psi_k(i) d\tau_i = \delta_{jk}. \quad (24)$$

Die Determinante Ψ nach (1) hat den Wert

$$\Psi = \sum_P \sigma_P \prod_i \psi_{P_i}(i). \quad (25)$$

P bedeutet alle möglichen Permutationen der Zahlen 1 bis $2z + 1$. Das i -te Element einer solchen Permutation, P_i , ist also jeweils irgendeine dieser Zahlen. Das Vorzeichen σ_P ist + für gerade, — für ungerade Permutationen (z. B. bei $z = 2$ ist die Permutation $(P_1 P_2 P_3 P_4 P_5) = (3 4 1 5 2)$ ungerade. Der dieser Permutation entsprechende Summand der Summe \sum_P lautet also: $\sigma_P \prod_i \psi_{P_i}(i) = -\psi_3(1) \psi_4(2) \psi_1(3) \psi_5(4) \psi_2(5)$).

In das Integral $\int \Psi^* \Psi d\tau$ setzen wir Ψ nach (25) und für Ψ^* eine analoge Darstellung ein. Wegen der Produktbildung verwenden wir bei Ψ^* für die Permutationen die Bezeichnung Q .

Durch Ausmultiplizieren erhält man:

$$\int \Psi^* \Psi d\tau = \sum_Q \sum_P \sigma_Q \sigma_P \prod_i \int \psi_{Q_i}^*(i) \psi_{P_i}(i) d\tau_i. \quad (26)$$

Aus der Orthogonalitätsbedingung (24) folgt, daß die Integrale rechts 0 sind, wenn $Q_i \neq P_i$ ist. Da ein einziger 0-Faktor das Produkt \prod_i schon wegfallen läßt, müssen stets sämtliche Q_i und P_i übereinstimmen, d. h. die Permutationen sind gleich.

Nach der Normierungsbedingung haben die Einzelintegrale, und mithin auch ihre Produkte, den Wert 1.

$$\int \Psi^* \Psi d\tau = \sum_P \sigma_P^2; \quad \sigma_P^2 = 1. \quad (27)$$

Der Wert des Integrals ist gleich der Anzahl der möglichen Permutationen P von $2z + 1$ Elementen, das ist $(2z + 1)!$

$$\int \Psi^* \Psi d\tau = (2z + 1)! \quad (28)$$

Von den Integralen in den Zählern von (3) soll nur (3b) durchgerechnet werden; der Verlauf der Rechnung für (3a) ist dann selbstverständlich.

Wir setzen für Ψ die Darstellung nach (25) ein. Der Operator H_{jk} wirkt nur auf die Eigenfunktionen der Elektronen Nummer j und k , die wir deshalb gesondert schreiben:

$$\begin{aligned} & \sum_{j < k} \int \Psi^* H_{jk} \Psi d\tau \\ &= \sum_{j < k} \int \left(\sum_Q \prod_i \psi_{Q_i}^*(i) \right) H_{jk} \left(\sum_P \prod_i \psi_{P_i}(i) \right) d\tau_i \\ &= \sum_{j < k} \sum_Q \sum_P \int \psi_{Q_j}^*(j) \psi_{Q_k}^*(k) H_{jk} \psi_{P_j}(j) \psi_{P_k}(k) d\tau_j d\tau_k \\ & \quad \cdot \prod_{i \neq j, k} \int \psi_{Q_i}^*(i) \psi_{P_i}(i) d\tau_i. \quad (29) \end{aligned}$$

Das Produkt ganz rechts behandeln wir wie bei Gleichung (26). Abgesehen von den je zwei Elementen Q_j, Q_k und P_j, P_k müssen die Permutationen P und Q übereinstimmen, und man erhält entsprechend Gleichung (27) und (28):

$$\sum_Q \sum_P \prod_{i \neq j, k} \int \psi_{Q_i}^*(i) \psi_{P_i}(i) d\tau_i = (2z - 1)! \sum_{Q_j, Q_k} \cdot \sum_{P_j, P_k} \cdot$$

Die Stellen j und k seien fürs erste festgehalten. Da die Permutationen im übrigen übereinstimmen, bleibt für die Elemente Q_j, Q_k einerseits und

P_j, P_k andererseits dasselbe Zahlenpaar übrig. Also bestehen nur die beiden Möglichkeiten:

$$\begin{aligned} \text{a)} \quad & Q_j = P_j : \quad Q_k = P_k, \\ \text{b)} \quad & Q_j = P_k ; \quad Q_k = P_j. \end{aligned} \quad (30)$$

Ausgeschrieben sieht das z. B. so aus ($j = 2, k = 5$):

$$\begin{aligned} P &= (2 \quad 4 \quad 7 \quad 3 \quad 1 \quad 6 \quad 5), \\ \text{a)} \quad Q &= (2 \quad 4 \quad 7 \quad 3 \quad 1 \quad 6 \quad 5), \\ \text{b)} \quad Q &= (2 \quad 1 \quad 7 \quad 3 \quad 4 \quad 6 \quad 5). \end{aligned}$$

Da beim Vertauschen zweier Elemente aus einer geraden Permutation eine ungerade wird, und umgekehrt, ist das Vorzeichenprodukt $\sigma_Q \sigma_P$ im Falle a) +, im Falle b) —. Später ergibt a) das klassische, b) das Austauschintegral.

Aus Gleichung (29) entsteht durch die letzten Schritte:

$$\begin{aligned} & \sum_{j < k} \int \Psi^* H_{jk} \Psi d\tau \\ &= \sum_{j < k} (2z-1)! \sum_{P_j, P_k} \left\{ + \int \psi_{P_j}^*(j) \psi_{P_k}^*(k) H_{jk} \psi_{P_j}(j) \psi_{P_k}(k) d\tau_j d\tau_k \right. \\ & \quad \left. - \int \psi_{P_k}^*(j) \psi_{P_j}^*(k) H_{jk} \psi_{P_j}(j) \psi_{P_k}(k) d\tau_j d\tau_k \right\}. \end{aligned} \quad (31)$$

Für P_j und P_k sind sämtliche Zahlen von 1 bis $2z+1$ einzusetzen; $P_j \neq P_k$. Eine Vertauschung von P_j und P_k ändert den Wert der Integrale nicht, also gilt

$$\sum_{P_j, P_k} = 2 \sum_{P_j < P_k}.$$

ψ_{2z+1} ist die Eigenfunktion des Leuchtelektrons; die Summanden, bei denen $P_k = 2z+1$; $P_j = v = 1, 2, \dots, 2z$ ist, ergeben die Wechselwirkung zwischen Leuchtelektron und Rumpfelektronen. v ist nur eine Abkürzung. Die Glieder der Summe, bei denen P_j und $P_k \leq 2z$ sind, geben die Spinwechselwirkung des Rumpfes in sich wieder. Wir lassen sie in den folgenden Formeln weg, denn wie schon in § 5 erwähnt, fällt die innere Spinstörungsenergie des Rumpfes doch weg. Zum Nachweis, daß sie Null ist, braucht man nur die Spintegrationen durchzuführen.

Mit der so umgeschriebenen \sum wird aus (31):

$$\begin{aligned} & \sum_{j < k} \int \Psi^* H_{jk} \Psi d\tau \\ &= \sum_{j < k} (2z-1)! 2 \sum_{v=1}^{2z} \left\{ + \int \psi_v^*(j) \psi_{2z+1}^*(k) H_{jk} \psi_v(j) \psi_{2z+1}(k) d\tau_j d\tau_k \right. \\ & \quad \left. - \int \psi_{2z+1}^*(j) \psi_v^*(k) H_{jk} \psi_v(j) \psi_{2z+1}(k) d\tau_j d\tau_k \right\}. \end{aligned}$$

Der Wert der Integrale ist derselbe, einerlei, welche Zahlen die Nummern j und k sind. Die Summe über j, k ergibt deshalb als Faktor die Anzahl der Summanden, wegen $j < k$ ist das $\frac{1}{2}(2\alpha + 1)2\alpha$. Die beiden zu unterscheidenden Koordinaten werden weiterhin (1) und (2) genannt. Führen wir außerdem die Bezeichnung $\psi_{2\alpha+1} = \chi$ ein, und dividieren wir durch das in (28) berechnete Normierungsintegral, so haben wir (3b) in (6b) + (6c) übergeführt.

$$\sum_{j < k} \frac{\int \Psi^* H_{jk} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} = \frac{\frac{1}{2}(2\alpha + 1)2\alpha(2\alpha - 1)! \cdot 2^{2\alpha}}{(2\alpha + 1)!} \sum_{r=1}^{\infty} \left\{ + \int \psi_r^*(1) \chi^*(2) H_{12} \psi_r(1) \chi(2) d\tau_1 d\tau_2 \right. \\ \left. - \int \chi^*(1) \psi_r^*(2) H_{12} \psi_r(1) \chi(2) d\tau_1 d\tau_2 \right\}. \quad (32)$$

Der Zahlenfaktor kürzt sich zu 1 zusammen.

Die Umrechnung für E^{Kern} ist deshalb erheblich einfacher, weil der Operator H_j^{Kern} nur auf je eine Eigenfunktion wirkt. Bei (30) hat man nur je ein freies Element von den beiden Permutationen P und Q , so daß keine Aufspaltung in klassisches und Austauschintegral stattfindet.

§ 8. Spinfunktionen und Spintegrationen. Wir verwenden die Paulischen Spinfunktionen¹⁾:

$$\gamma_{1/2} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ für } m_s = +\frac{1}{2}; \quad \gamma_{-1/2} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \text{ für } m_s = -\frac{1}{2}. \quad (33)$$

Der Operatorvektor \mathbf{s} hat die Komponenten:

$$\mathbf{s}_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}; \quad \mathbf{s}_y = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}; \quad \mathbf{s}_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (34)$$

Die Anwendung der Operatoren auf die Spinfunktionen ergibt:

$$\mathbf{s}_x \gamma_{m_s} = \frac{1}{2} \gamma_{-m_s}; \quad \mathbf{s}_y \gamma_{m_s} = i m_s \gamma_{-m_s}; \quad \mathbf{s}_z \gamma_{m_s} = m_s \gamma_{m_s}. \quad (35)$$

Für die Integration (entspricht Bildung des Skalarproduktes der Zweiervektoren) gilt:

$$\int \gamma_{m_s} \gamma_{m'_s} = \delta_{m_s m'_s}. \quad (36)$$

Um die Spintegration für das Integral E^{Kern} nach (6a) durchzuführen, ziehen wir aus dem Operator H_2^{Kern} nach (4) den Spinoperator \mathbf{s}^2 , und aus dem Integral (6a) das Integral über die Spinfunktionen heraus. Es lautet:

$$\int \gamma_{m_s}(2) \mathbf{s}^2 \gamma_{m_s}(2).$$

¹⁾ W. Pauli, ZS. f. Phys. **43**, 601, 1927; H. Bethe, Handb. d. Phys. XXIV/1, S. 310. Den Paulischen Bezeichnungen α, β entsprechen bei uns $\gamma_{1/2}, \gamma_{-1/2}$.

Die vor und hinter dem Operator eingesetzten Spinfunktionen des Leuchtelektrons sind dieselben, da wir uns auf die Berechnung von Diagonalelementen beschränken. Die Ausführung des Integrals mit Hilfe von (35) und (36) ergibt für die drei Komponenten von s^2

$$\begin{aligned}\int \gamma_{m_s} s_x \gamma_{m_s} &= \int \gamma_{m_s} \frac{1}{2} \gamma_{-m_s} = 0 \\ \int \gamma_{m_s} s_y \gamma_{m_s} &= \int \gamma_{m_s} i m_s \gamma_{-m_s} = 0 \\ \int \gamma_{m_s} s_z \gamma_{m_s} &= \int \gamma_{m_s} m_s \gamma_{m_s} = m_s.\end{aligned}\quad (37)$$

Weil die Integrale bei s_x und s_y wegfallen, brauchen wir für die weitere Rechnung nur den Faktor von s_z^2 in H_2^{Kern} zu berücksichtigen¹⁾. Das Ergebnis der Spinintegration m_s schreiben wir für den Spinoperator in H_2^{Kern} nach (2) hinein:

$$H_2^{\text{Kern}} = + \frac{1}{2} \alpha^2 Z m_s \frac{1}{r_2^3} [\mathbf{r}_2 \mathbf{p}_2]_z.$$

Hier können wir auch leicht die Integration über ϑ und φ durchführen. Das Vektorprodukt lautet auf Polarkoordinaten transformiert:

$$[\mathbf{r}_2 \mathbf{p}_2]_z = -i \frac{\partial}{\partial \varphi_2}.$$

Das aus E^{Kern} herausgezogene Winkelintegral lautet:

$$\int Y_{lm}^*(2) (-i) \frac{\partial}{\partial \varphi_2} Y_{lm}(2) \sin \vartheta_2 d\vartheta_2 d\varphi_2 = +m.$$

Es hat den Wert m , denn $[\mathbf{r}_2 \mathbf{p}_2]_z$ ist ja die z -Komponente des Bahndrehmoments.

Wir schreiben das noch verbliebene Radialintegral aus, wobei wir die eben weggelassenen Faktoren $\frac{1}{2} \alpha^2 Z m_s / r_2^3$ von H_2^{Kern} wieder einfügen:

$$E^{\text{Kern}} = \frac{\alpha^2}{2} Z m_s m \int_0^\infty R_{nl}^2 \frac{1}{r^3} r^2 dr. \quad (38)$$

Wenn wir entsprechend der Regel (18) $l + \frac{1}{2}$ an Stelle von $m_s \cdot m$ einsetzen und nach Definition (19) $r R_{nl}$ durch \mathfrak{R} ersetzen, erhalten wir Integral (20a) für den Teil der Dublettaufspaltung $\varepsilon^{\text{Kern}}$.

Bei Ausführung des aus $E^{\text{Klass.}}$ nach (6b) herausgezogenen Spinintegrals entsteht aus H_{12} der von Spinoperatoren freie Operator $H_{12}^{\text{Klass.}}$

$$\sum_{m'_s = -1/2}^{+1/2} \int \gamma_{m'_s}(1) \gamma_{m_s}(2) H_{12} \gamma_{m'_s}(1) \gamma_{m_s}(2) = H_{12}^{\text{Klass.}}$$

¹⁾ Das gilt nur für die hier allein erforderlichen Diagonalelemente.

Die Summe über m'_s aus (8) nehmen wir zur Spintintegration hinzu. Abgesehen davon, daß wir jetzt Produkte von je zwei Integralen haben, verläuft die Spintegration für das einzelne Integral beim ersten Teil von H_{12} genau so wie bei E^{Kern} . Die x - und y -Komponenten der Spinoperatoren s^1 und s^2 ergeben 0. Bei s_z^1 erhalten wir:

$$\begin{aligned} m'_s = +\frac{1}{2}: \quad & \int \gamma_{1/2}(1) s_z^1 \gamma_{1/2}(1) \int \gamma_{m_s}(2) \gamma_{m_s}(2) = +\frac{1}{2} \Bigg\{ 0, \\ m'_s = -\frac{1}{2}: \quad & \int \gamma_{-1/2}(1) s_z^1 \gamma_{-1/2}(1) \int \gamma_{m_s}(2) \gamma_{m_s}(2) = -\frac{1}{2} \Bigg\} \end{aligned}$$

und bei s_z^2 ergibt sich:

$$\begin{aligned} m'_s = +\frac{1}{2}: \quad & \int \gamma_{1/2}(1) \gamma_{1/2}(1) \int \gamma_{m_s}(2) s_z^2 \gamma_{m_s}(2) = +m_s \Bigg\{ 2m_s, \\ m'_s = -\frac{1}{2}: \quad & \int \gamma_{-1/2}(1) \gamma_{-1/2}(1) \int \gamma_{m_s}(2) s_z^2 \gamma_{m_s}(2) = +m_s \Bigg\} \end{aligned}$$

Weiterhin treten in dem Operator Produkte von je zwei Spinoperatoren auf. Soweit sie x - oder y -Komponenten enthalten, fallen sie durch diese weg. Das verbleibende Produkt $s_z^1 s_z^2$ fällt wie s_z^1 allein bei Summation über m'_s weg.

Von dem Operator H_{12} wird für die weitere Rechnung nur der Faktor von s_z^2 , das ist nach (2) $\alpha^2 [r_1 - r_2/r_{12}^3, -p_1 + \frac{1}{2}p_2]_z$, gebraucht, und die Spintegration und Summation über m'_s hat dazu den Faktor $+2m_s$ ergeben. Wir schreiben den Operator, wie wir ihn weiterhin brauchen, in Komponenten aus:

$$H_{12}^{\text{Klass.}} = +\alpha^2 m_s \left\{ 2i \left(\frac{y_2 - y_1}{r_{12}^3} \frac{\partial}{\partial x_1} - \frac{x_2 - x_1}{r_{12}^3} \frac{\partial}{\partial y_1} \right) - i \left(\frac{y_2 - y_1}{r_{12}^3} \frac{\partial}{\partial x_2} - \frac{x_2 - x_1}{r_{12}^3} \frac{\partial}{\partial y_2} \right) \right\}. \quad (39)$$

Beim Austauschintegral $E^{\text{Aust.}}$ nach (6 c) lautet das Spintegral:

$$\sum_{m'_s=-1/2}^{+1/2} \int \gamma_{m_s}(1) \gamma_{m'_s}(2) H_{12} \gamma_{m'_s}(1) \gamma_{m_s}(2) = H_{12}^{\text{Aust.}}$$

Wir untersuchen die in H_{12} auftretenden Spinoperatoren wieder einzeln. Die Spintegration ergibt 0 bei s_x^1, s_y^1, s_x^2 und s_y^2 ; ferner bei den doppelten Produkten $s_x^1 s_z^2, s_y^1 s_z^2; s_z^1 s_x^2, s_z^1 s_y^2$. Z. B. bei s_x^1 sehen die Integrale so aus:

$$\int \gamma_{m_s}(1) s_x^1 \gamma_{m'_s}(1) \int \gamma_{m'_s}(2) \gamma_{m_s}(2) = \frac{1}{2} \delta_{m_s, -m'_s} \delta_{m_s, m'_s} = 0.$$

Bei $m'_s = m_s$ fällt das erste Integral weg, bei $m'_s = -m_s$ das zweite.

Das Spintegral bei $s_x^1 s_y^2$ ergibt $+\frac{1}{2}i m_s$, bei $s_y^1 s_x^2$ dagegen $-\frac{1}{2}i m_s$. Da der in H_{12} bei beiden auftretende Faktor derselbe ist, nämlich $-3(x_1 - x_2)(y_1 - y_2)/r_{12}^5$, heben sie sich weg. Ähnliches gilt für $s_x^1 s_z^2, s_y^1 s_z^2, s_z^1 s_z^2$. Die drei Spintegrale ergeben je $\frac{1}{4}$, und die Faktoren in H_{12} sind so beschaffen, daß die Integrale sich insgesamt aufheben.

Einen Beitrag geben nur \mathfrak{s}_z^1 und \mathfrak{s}_z^2 . Man erhält bei beiden Operatoren für die Spinintegrale den Wert $+m_s$. Z. B.:

$$\sum_{m_s} \int \gamma_{m_s}(1) \mathfrak{s}_z^1 \gamma_{m_s'}(1) \int \gamma_{m_s'}(2) \gamma_{m_s}(2) = \sum_{m_s} m_s' \delta_{m_s m_s'} \delta_{m_s' m_s} = m_s.$$

Die bei \mathfrak{s}_z^1 und \mathfrak{s}_z^2 in H_{12} stehenden Faktoren fassen wir zusammen und schreiben sie wie in (39) in Komponenten aus:

$$H_{12}^{\text{Aust.}} = +\frac{3}{2} \alpha^2 m_s \left\{ i \left(\frac{y_2 - y_1}{r_{12}^3} \frac{\partial}{\partial x_1} - \frac{x_2 - x_1}{r_{12}^3} \frac{\partial}{\partial y_1} \right) - i \left(\frac{y_2 - y_1}{r_{12}^3} \frac{\partial}{\partial x_2} - \frac{x_2 - x_1}{r_{12}^3} \frac{\partial}{\partial y_2} \right) \right\}. \quad (40)$$

§ 9. Formeln über Kugelfunktionen¹⁾. Die in dieser Arbeit verwendeten Kugelfunktionen sind für $m \geq 0$ folgendermaßen durch die üblichen Kugelflächenfunktionen $P_l^m(\vartheta)$ darzustellen:

$$\left. \begin{aligned} Y_{l m} &= \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m e^{im\varphi}, \\ Y_{l m}^* &= \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m e^{-im\varphi}. \end{aligned} \right\} \quad (41)$$

Die Kugelfunktionen für $l = 0$ bis $l = 2$ seien explizit angegeben:

$$\left. \begin{aligned} Y_{00} &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \\ Y_{10} &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sqrt{3} \cos \vartheta, \quad Y_{11} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sqrt{\frac{3}{2}} \sin \vartheta \cdot e^{i\varphi}, \\ Y_{20} &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sqrt{5} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \vartheta - \frac{1}{2} \right), \quad Y_{21} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sqrt{\frac{15}{2}} \cos \vartheta \sin \vartheta e^{i\varphi}, \\ Y_{22} &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sqrt{\frac{15}{8}} \sin^2 \vartheta e^{2i\varphi}. \end{aligned} \right\} \quad (42)$$

Für den Übergang auf $-m$ gilt allgemein

$$Y_{l,-m} = (-1)^m Y_{l m}^*. \quad (43)$$

Um Integrale nicht unnütz unübersichtlich zu machen, verwenden wir für das zweidimensionale Winkeldifferential die Abkürzung:

$$d\omega = \sin \vartheta d\vartheta d\varphi. \quad (44)$$

Die Orthogonalitäts- und Normierungsintegrale lauten:

$$\int Y_{l'm'}^* Y_{l m} d\omega = \delta_{l'l} \delta_{m'm}. \quad (45)$$

¹⁾ Weitere Erläuterungen zu diesen Kugelfunktionen und die Beweise zu den hier angegebenen Formeln finden sich im Artikel H. Bethe, Handb. d. Phys. XXIV/1, S. 275–276, 551ff.

Für Zusammenfassungen werden die drei folgenden Formeln häufig gebraucht:

$$\left. \begin{aligned} Y_{lm} \sin \vartheta e^{i\varphi} &= \sqrt{\frac{(l+m+2)(l+m+1)}{(2l+3)(2l+1)}} Y_{l+1,m+1} \\ &\quad - \sqrt{\frac{(l-m)(l-m-1)}{(2l+1)(2l-1)}} Y_{l-1,m+1}, \\ Y_{lm} \sin \vartheta e^{-i\varphi} &= - \sqrt{\frac{(l-m+2)(l-m+1)}{(2l+3)(2l+1)}} Y_{l+1,m-1} \\ &\quad + \sqrt{\frac{(l+m)(l+m-1)}{(2l+1)(2l-1)}} Y_{l+1,m-1}, \\ Y_{lm} \cos \vartheta &= \sqrt{\frac{(l+m+1)(l-m+1)}{(2l+3)(2l+1)}} Y_{l+1,m} \\ &\quad + \sqrt{\frac{(l+m)(l-m)}{(2l+1)(2l-2)}} Y_{l-1,m}. \end{aligned} \right\} . \quad (46)$$

Während die Differentiation nach φ selbstverständlich ist, braucht man für die Differentiation nach ϑ wahlweise eine der beiden Gleichungen:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \vartheta} Y_{lm} &= +m \operatorname{cotg} \vartheta Y_{lm} - \sqrt{(l+m+1)(l-m)} Y_{l,m+1} e^{-i\varphi} \\ &= -m \operatorname{cotg} \vartheta Y_{lm} + \sqrt{(l-m+1)(l+m)} Y_{l,m-1} e^{+i\varphi}. \end{aligned} \quad (47)$$

In einem ebenen Dreieck, in dem zwei Seiten und der eingeschlossene Winkel gegeben sind, stellt sich der reziproke Wert der dritten Seite durch Kugelfunktionsentwicklung so dar:

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{r_{12}} &= \sum_{l=0}^{\infty} \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \frac{r_1^l}{r_2^{l+1}} Y_{l,0}(\vartheta_{12}) \quad \text{für } r_1 < r_2, \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \frac{r_2^l}{r_1^{l+1}} Y_{l,0}(\vartheta_{12}) \quad \text{für } r_2 < r_1. \end{aligned} \right\} \quad (48)$$

Sind zu r_1 und r_2 die Richtungen $\vartheta_1 \varphi_1$ und $\vartheta_2 \varphi_2$ gegeben, so gilt in dem sphärischen Dreieck:

$$Y_{l0}(\vartheta_{12}) = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \sum_{m=-l}^{+l} Y_{lm}^*(\vartheta_1 \varphi_1) Y_{lm}(\vartheta_2 \varphi_2) \quad (49)$$

und durch Einsetzen in (48) entsteht:

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_1^l}{r_2^{l+1}} Y_{lm}^*(1) Y_{lm}(2), \quad \text{für } r_1 < r_2, \quad (50a)$$

$$= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_m \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_2^l}{r_1^{l+1}} Y_{lm}^*(1) Y_{lm}(2), \quad \text{für } r_2 < r_1. \quad (50b)$$

Da die Summe über m von $-l$ bis $+l$ geht, kann man nach (43) den Stern hier ebensogut bei $Y_{lm}(2)$ an Stelle von $Y_{lm}(1)$ setzen.

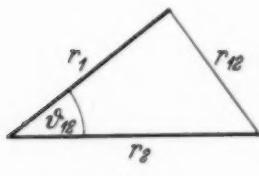


Fig. 2.

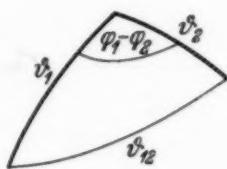


Fig. 3.

Setzt man in (49) $\vartheta_1 = \vartheta_2$,

$\varphi_1 = \varphi_2$, so ist $\vartheta_{12} = 0$,
 $\cos \vartheta_{12} = 1$ und nach (41)

$Y_{l0}(\vartheta_{12}) = \sqrt{2l + 1/4\pi}$, also:

$$\sum_{m=-l}^{+l} Y_{lm}^*(1) Y_{lm}(1) = \frac{2l+1}{4\pi}. \quad (51)$$

Weitere Formeln über die Kugelfunktionen werden in dieser Arbeit nicht gebraucht.

§ 10. Kugelfunktionsdarstellung der Operatoren $H_{12}^{\text{Klass.}}$ und $H_{12}^{\text{Aust.}}$.
Für die Rechnungen mit den Kugelfunktionen ist es stets zweckmäßig, nicht x und y bzw. $\partial/\partial x$, $\partial/\partial y$ zu verwenden, was einer Winkelabhängigkeit in der Form $\cos \varphi$, $\sin \varphi$ entspräche, sondern zu den $e^{\pm i\varphi}$ entsprechenden Ausdrücken $x \pm iy$ und $\frac{\partial}{\partial x} \pm i \frac{\partial}{\partial y}$ zusammenzufassen.

Der auf Polarkoordinaten transformierte Differentialoperator lautet dann:

$$\frac{\partial}{\partial x} \pm i \frac{\partial}{\partial y} = \sin \vartheta e^{\pm i\varphi} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos \vartheta e^{\pm i\varphi} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \pm \frac{i}{r \sin \vartheta} e^{\pm i\varphi} \frac{\partial}{\partial \varphi}. \quad (52)$$

Differenzieren wir $1/r_{12}$ nach $\frac{\partial}{\partial x} + i \frac{\partial}{\partial y}$, so erhalten wir $x_2 - x_1/r_{12}^3 + i(y_2 - y_1)/r_{12}^3$. Mit Hilfe der Polarkoordinatendarstellung (52) des Differentialoperators und der Differentiationsformel (47) differenzieren wir die Kugelfunktionsdarstellung (50a) für $1/r_{12}$. Wenn wir nach den Formeln (46) noch etwas zusammenfassen, erhalten wir die Kugelfunktionsentwicklung (gültig für $r_1 < r_2$):

$$\begin{aligned} & \frac{x_2 - x_1}{r_{12}^3} + i \frac{y_2 - y_1}{r_{12}^3} \\ &= +4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r_1^l}{r_2^{l+2}} \sum_{m=-l}^{+l} \sqrt{\frac{(l+m+2)(l+m+1)}{(2l+3)(2l+1)}} Y_{l m}^*(1) Y_{l+1, m+1}^*(2). \end{aligned} \quad (53)$$

Durch solche Entwicklungen und nach (52) umgeformte Differentialoperatoren sind die Operatoren (39) und (40) auszudrücken. Z. B. ist

$$\begin{aligned} & i \left(\frac{y_2 - y_1}{r_{12}^3} \frac{\partial}{\partial x_1} - \frac{x_2 - x_1}{r_{12}^3} \frac{\partial}{\partial y_1} \right) \\ &= \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{x_2 - x_1}{r_{12}^3} + i \frac{y_2 - y_1}{r_{12}^3} \right) \left(\frac{\partial}{\partial x_1} - i \frac{\partial}{\partial y_1} \right) - \left(\frac{x_2 - x_1}{r_{12}^3} - i \frac{y_2 - y_1}{r_{12}^3} \right) \left(\frac{\partial}{\partial x_1} + i \frac{\partial}{\partial y_1} \right) \right\}. \end{aligned}$$

Setzt man rechts die Ausdrücke wie (53) und (52) ein, und faßt mittels (46) etwas zusammen, so erhält man für diesen Teil der Operatoren H_{12} die für $r_1 < r_2$ gültige Entwicklung:

$$\begin{aligned} & i \left(\frac{y_2 - y_1}{r_{12}^3} \frac{\partial}{\partial x_1} - \frac{x_2 - x_1}{r_{12}^3} \frac{\partial}{\partial y_1} \right) \\ = & + 4\pi \sum_{\bar{l} \bar{m}} \frac{\bar{m}}{2\bar{l}+1} \frac{r_1^{\bar{l}-1}}{r_2^{\bar{l}+1}} Y_{\bar{l}\bar{m}}^*(1) Y_{\bar{l}\bar{m}}(2) \frac{\partial}{\partial r_1} + 4\pi \sum_{\bar{l} \bar{m}} \frac{r_1^{\bar{l}-1}}{r_2^{\bar{l}+1}} \\ & \left\{ \sqrt{\frac{(\bar{l}+\bar{m}+1)(\bar{l}+\bar{m})}{(2\bar{l}+1)(2\bar{l}-1)}} Y_{\bar{l}-1,\bar{m}}^*(1) Y_{\bar{l},\bar{m}+1}(2) e^{i\varphi_1} \left(\cos \vartheta_1 \frac{\partial}{\partial \vartheta_1} + \frac{i}{\sin \vartheta_1} \frac{\partial}{\partial \varphi_1} \right) \right. \\ & \left. + \sqrt{\frac{(\bar{l}-\bar{m}+1)(\bar{l}-\bar{m})}{(2\bar{l}+1)(2\bar{l}-1)}} Y_{\bar{l}-1,\bar{m}}^*(1) Y_{\bar{l},\bar{m}-1}(2) e^{-i\varphi_1} \left(\cos \vartheta_1 \frac{\partial}{\partial \vartheta_1} - \frac{i}{\sin \vartheta_1} \frac{\partial}{\partial \varphi_1} \right) \right\}. \end{aligned}$$

Wir gehen gleich einen Schritt weiter und führen die Differentiationen $\partial/\partial\vartheta$ und $\partial/\partial\varphi$, wie das später in den Integralen doch zu geschehen hätte, an den betreffenden Kugelfunktionsteilen der hinter dem Operator stehenden Eigenfunktionen aus. Unter Verwendung der Formeln (43), (46) und (47) entstehen die später allein wesentlichen Formeln:

$$\begin{aligned} i \left(\frac{y_2 - y_1}{r_{12}^3} \frac{\partial}{\partial x_1} - \frac{x_2 - x_1}{r_{12}^3} \frac{\partial}{\partial y_1} \right) Y_{l'm'}(1) &= \begin{cases} a + b + c & \text{für } r_1 < r_2, \\ a' + b' + c' & \text{für } r_2 < r_1, \end{cases} \\ - i \left(\frac{y_2 - y_1}{r_{12}^3} \frac{\partial}{\partial x_2} - \frac{x_2 - x_1}{r_{12}^3} \frac{\partial}{\partial y_1} \right) Y_{l'm}(2) &= \begin{cases} d + f + g & \text{für } r_1 < r_2, \\ d' + f' + g' & \text{für } r_2 < r_1. \end{cases} \end{aligned} \quad (54)$$

Die Abkürzungen bedeuten:

$$\begin{aligned} a &= -4\pi \sum_{\bar{l} \bar{m}} \frac{\bar{m}}{2\bar{l}+1} \frac{r_1^{\bar{l}-1}}{r_2^{\bar{l}+1}} Y_{\bar{l}\bar{m}}(1) Y_{\bar{l}\bar{m}}^*(2) Y_{l'm'}(1) \frac{\partial}{\partial r_1}, \\ b &= +4\pi \sum_{\bar{l} \bar{m}} \frac{\bar{m}}{2\bar{l}+1} \frac{r_1^{\bar{l}-2}}{r_2^{\bar{l}+1}} Y_{\bar{l}\bar{m}}(1) Y_{\bar{l}\bar{m}}^*(2) l' Y_{l'm'}(1), \\ c &= +4\pi \frac{2l'+1}{2} \sum_{\bar{l} \bar{m}} \frac{r_1^{\bar{l}-2}}{r_2^{\bar{l}+1}} Y_{\bar{l}\bar{m}}^*(2) \\ & \left. \left\{ + \sqrt{\frac{(\bar{l}+\bar{m})(\bar{l}+\bar{m}-1)}{(2\bar{l}+1)(2\bar{l}-1)}} Y_{\bar{l}-1,\bar{m}-1}(1) \sqrt{\frac{(l'-m')(l'-m'-1)}{(2l'+1)(2l'-1)}} Y_{l'-1,m'+1}(1) \right. \right. \\ & \left. \left. - \sqrt{\frac{(\bar{l}-\bar{m})(\bar{l}-\bar{m}-1)}{(2\bar{l}+1)(2\bar{l}-1)}} Y_{\bar{l}-1,\bar{m}+1}(1) \sqrt{\frac{(l'+m')(l'+m'-1)}{(2l'+1)(2l'-1)}} Y_{l'-1,m'-1}(1) \right\} \right\} \quad (55a) \end{aligned}$$

$$\left. \begin{aligned} d &= +4\pi \sum_{l,m} \frac{\bar{m}}{2\bar{l}+1} \frac{r_1^{\bar{l}}}{r_2^{\bar{l}+2}} Y_{\bar{l}\bar{m}}(1) Y_{\bar{l}\bar{m}}^*(2) Y_{lm}(2) \frac{\partial}{\partial r_2}, \\ f &= -4\pi \sum_{l,m} \frac{\bar{m}}{2\bar{l}+1} \frac{r_1^{\bar{l}}}{r_2^{\bar{l}+3}} Y_{\bar{l}\bar{m}}(1) Y_{\bar{l}\bar{m}}^*(2) l Y_{lm}(2), \\ g &= -4\pi \frac{2l+1}{2} \sum_{l,m} \frac{r_1^{\bar{l}}}{r_2^{\bar{l}+3}} Y_{\bar{l}\bar{m}}(1) \\ &\quad \left. \begin{cases} + \sqrt{\frac{(\bar{l}+\bar{m}+2)(\bar{l}+\bar{m}+1)}{(2\bar{l}+3)(2\bar{l}+1)}} Y_{\bar{l}+1,\bar{m}+1}^*(2) \sqrt{\frac{(l-m)(l-m-1)}{(2l+1)(2l-1)}} Y_{l-1,m+1}(2) \\ - \sqrt{\frac{(\bar{l}-\bar{m}+2)(\bar{l}-\bar{m}+1)}{(2\bar{l}+3)(2\bar{l}+1)}} Y_{\bar{l}+1,\bar{m}-1}^*(2) \sqrt{\frac{(l+m)(l+m-1)}{(2l+1)(2l-1)}} Y_{l-1,m-1}(2) \end{cases} \right\} \end{aligned} \right\} \quad (55b)$$

Über \bar{l} ist von 0 bis ∞ , über \bar{m} von $-\bar{l}$ bis $+\bar{l}$ zu summieren. Für Kugelfunktionen mit unmöglichen Indizes hat man 0 einzusetzen.

Die Ausdrücke a' , b' usw. für $r_2 < r_1$ sind leicht zu bilden, indem man:

- | | | |
|--|---|------|
| 1. die Indizes (1) und (2) vertauscht,
2. l, m mit l', m' vertauscht,
3. in den Bezeichnungen den Übergang macht:
$\begin{array}{lll} a \rightarrow d', & b \rightarrow f', & c \rightarrow g', \\ d \rightarrow a', & f \rightarrow b', & g \rightarrow c'. \end{array}$ | } | (56) |
|--|---|------|

§ 11. Integration über die Winkelkoordinaten für das klassische Integral.

Das aus (6b) herausgezogene Integral über die Kugelfunktionen lautet:

$$I_{\text{Klass.}} = \sum_{m'=-l'}^{+l'} \int Y_{l'm'}^*(1) Y_{lm}^*(2) H_{12}^{\text{Klass.}} Y_{l'm'}(1) Y_{lm}(2) d\omega_1 d\omega_2. \quad (57)$$

In den Operator $H_{12}^{\text{Klass.}}$ nach (39) setzen wir die Entwicklung (54) ein.

Für $r_1 < r_2$ gilt:

$$H_{12}^{\text{Klass.}} Y_{l'm'}(1) Y_{lm}(2) = \alpha^2 m_s \{2(a+b+c) Y_{lm}(2) + (d+f+g) Y_{l'm'}(1)\}. \quad (58)$$

Das Integral (57) zerfällt entsprechend in:

$$I_{r_1 < r_2}^{\text{Klass.}} = \alpha^2 m_s \{2(I_a + I_b + I_c) + (I_d + I_f + I_g)\}, \quad (59)$$

wo z. B.

$$I_a = + \int Y_{l'm'}(1) Y_{lm}(2) a Y_{lm}(2) d\omega_1 d\omega_2$$

ist. Die Rechnung führen wir zunächst für $r_1 < r_2$ durch.

Das Integral über φ_2 lautet in I_a , I_b und I_c

$$\int_0^{2\pi} e^{-im\varphi_2} e^{-i\bar{m}\varphi_2} e^{+im\varphi_2} d\varphi_2.$$

Es fällt für $\bar{m} \neq 0$ weg. Für I_d , I_f und I_g folgt ebenso bei Integration über φ_1 , daß $\bar{m} = 0$ sein muß. Da in I_a , I_b und I_d , I_f \bar{m} als Faktor auftritt, fallen diese Integrale weg.

Auch I_e fällt weg, denn in der Summe über m' sind die Summanden mit $-m'$ und $+m'$ entgegengesetzt gleich, heben sich also auf¹⁾.

Es bleibt nur I_g . Das herausgezogene Integral über ω_1 lautet:

$$\sum_{m'=-l'}^{+l'} \int Y_{l'm'}^*(1) Y_{\bar{l}0}(1) Y_{l'm'}(1) d\omega_1. \quad (61)$$

Die Summation über m' liefert nach (51)

$$\sum_{m'=-l'}^{+l'} Y_{l'm'}^* Y_{l'm'} = \frac{2l'+1}{4\pi}.$$

Dadurch entsteht aus (61) das leicht auswertbare Integral:

$$\frac{2l'+1}{4\pi} \int Y_{\bar{l}0}(1) d\omega_1 = \begin{cases} 0 & \text{für } \bar{l} \neq 0, \\ +\frac{2l'+1}{\sqrt{4\pi}} & \text{für } \bar{l} = 0. \end{cases} \quad (62)$$

Durch die Festlegung von \bar{l} und \bar{m} vereinfacht sich das Integral I_g , wenn wir $Y_{\bar{l}\pm 1, \bar{m}\pm 1}^* = Y_{1, \pm 1}^*$ nach (42) explizit hinschreiben, unter Verwendung des Resultats (62) zu

$$I_g = \int Y_{l'm}^*(2) (-4\pi) \frac{2l+1}{2} \frac{1}{r_2^3} \frac{2l'+1}{\sqrt{4\pi}} \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sin \vartheta_2 e^{-i\varphi_2} \sqrt{\frac{(l-m)(l-m-1)}{(2l+1)(2l-1)}} Y_{l-1, m+1}(2) \\ + \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sin \vartheta_2 e^{i\varphi_2} \sqrt{\frac{(l+m)(l+m-1)}{(2l+1)(2l-1)}} Y_{l-1, m-1}(2) \end{array} \right\} d\omega_2.$$

¹⁾ Zum Beweis müssen wir einige formale Umformungen vornehmen. Umgeformt wird das Integral über ω_1 , aus dem man wegen $\bar{m} = 0$ die Koeffizienten

$$\sqrt{\frac{(\bar{l}+\bar{m}) \dots}{\dots}} \quad \text{und} \quad \sqrt{\frac{(\bar{l}-\bar{m}) \dots}{\dots}}$$

herausziehen kann.

$$\int Y_{l'm'}^*(1) \left\{ \begin{array}{l} Y_{\bar{l}-1, -1}(1) \sqrt{(l'-m')(l'-m'-1)} Y_{l'-1, m'+1}(1) \\ - Y_{\bar{l}-1, +1}(1) \sqrt{(l'+m')(l'+m'-1)} Y_{l'-1, m'-1}(1) \end{array} \right\} d\omega_1. \quad (60)$$

Durch die Anwendung von (43) auf sämtliche Kugelfunktionen wird daraus:

$$\int Y_{l', -m'}(1) \left\{ \begin{array}{l} Y_{\bar{l}-1, +1}^*(1) \sqrt{(l'-m')(l'-m'-1)} Y_{l'-1, -m'-1}^*(1) \\ - Y_{\bar{l}-1, -1}^*(1) \sqrt{(l'+m')(l'+m'-1)} Y_{l'-1, -m'+1}^*(1) \end{array} \right\} d\omega_1.$$

Da der Integrand im ganzen von φ_1 unabhängig ist, ändert Vertauschen der Sterne seinen Wert nicht. Genau das Negative des dadurch entstandenen Ausdrucks erhalten wir aber, wenn wir in (60) m' durch $-m'$ ersetzen.

$$\begin{aligned}
 d &= +4\pi \sum_{l,m} \frac{\bar{m}}{2\bar{l}+1} \frac{r_1^{\bar{l}}}{r_2^{\bar{l}+2}} Y_{\bar{l}\bar{m}}(1) Y_{\bar{l}\bar{m}}^*(2) Y_{l m}(2) \frac{\partial}{\partial r_2}, \\
 f &= -4\pi \sum_{l,m} \frac{\bar{m}}{2\bar{l}+1} \frac{r_1^{\bar{l}}}{r_2^{\bar{l}+3}} Y_{\bar{l}\bar{m}}(1) Y_{\bar{l}\bar{m}}^*(2) l Y_{l m}(2), \\
 g &= -4\pi \frac{2\bar{l}+1}{2} \sum_{l,m} \frac{r_1^{\bar{l}}}{r_2^{\bar{l}+3}} Y_{\bar{l}\bar{m}}(1) \\
 &\quad \left. \left. \left. \begin{array}{l} + \sqrt{\frac{(\bar{l}+\bar{m}+2)(\bar{l}+\bar{m}+1)}{(2\bar{l}+3)(2\bar{l}+1)}} Y_{\bar{l}+1,\bar{m}+1}^*(2) \sqrt{\frac{(l-m)(l-m-1)}{(2l+1)(2l-1)}} Y_{l-1,m+1}(2) \\ - \sqrt{\frac{(\bar{l}-\bar{m}+2)(\bar{l}-\bar{m}+1)}{(2\bar{l}+3)(2\bar{l}+1)}} Y_{\bar{l}+1,\bar{m}-1}^*(2) \sqrt{\frac{(l+m)(l+m-1)}{(2l+1)(2l-1)}} Y_{l-1,m-1}(2) \end{array} \right\} \right\} \right\} \quad (55b)
 \end{aligned}$$

Über \bar{l} ist von 0 bis ∞ , über \bar{m} von $-\bar{l}$ bis $+\bar{l}$ zu summieren. Für Kugelfunktionen mit unmöglichen Indizes hat man 0 einzusetzen.

Die Ausdrücke a' , b' usw. für $r_2 < r_1$ sind leicht zu bilden, indem man:

$$\left. \begin{array}{l} 1. \text{ die Indizes (1) und (2) vertauscht,} \\ 2. l, m \text{ mit } l', m' \text{ vertauscht,} \\ 3. \text{ in den Bezeichnungen den Übergang macht:} \\ a \rightarrow d', \quad b \rightarrow f', \quad c \rightarrow g', \\ d \rightarrow a', \quad f \rightarrow b', \quad g \rightarrow c'. \end{array} \right\} \quad (56)$$

§ 11. Integration über die Winkelkoordinaten für das klassische Integral.

Das aus (6b) herausgezogene Integral über die Kugelfunktionen lautet:

$$I^{\text{Klass.}} = \sum_{m'=-l'}^{+l'} \int Y_{l'm'}^*(1) Y_{lm}^*(2) H_{12}^{\text{Klass.}} Y_{l'm'}(1) Y_{lm}(2) d\omega_1 d\omega_2. \quad (57)$$

In den Operator $H_{12}^{\text{Klass.}}$ nach (39) setzen wir die Entwicklung (54) ein.

Für $r_1 < r_2$ gilt:

$$H_{12}^{\text{Klass.}} Y_{l'm'}(1) Y_{lm}(2) = \alpha^2 m_s \{2(a+b+c) Y_{lm}(2) + (d+f+g) Y_{l'm'}(1)\}. \quad (58)$$

Das Integral (57) zerfällt entsprechend in:

$$I_{r_1 < r_2}^{\text{Klass.}} = \alpha^2 m_s \{2(I_a + I_b + I_c) + (I_d + I_f + I_g)\}, \quad (59)$$

wo z. B.

$$I_a = + \int Y_{l'm'}(1) Y_{lm}(2) a Y_{lm}(2) d\omega_1 d\omega_2$$

ist. Die Rechnung führen wir zunächst für $r_1 < r_2$ durch.

Das Integral über φ_2 lautet in I_a , I_b und I_c

$$\int_0^{2\pi} e^{-im\varphi_2} e^{-i\bar{m}\varphi_2} e^{+im\varphi_2} d\varphi_2.$$

Es fällt für $\bar{m} \neq 0$ weg. Für I_d , I_f und I_g folgt ebenso bei Integration über φ_1 , daß $\bar{m} = 0$ sein muß. Da in I_a , I_b und I_d , I_f \bar{m} als Faktor auftritt, fallen diese Integrale weg.

Auch I_c fällt weg, denn in der Summe über m' sind die Summanden mit $-m'$ und $+m'$ entgegengesetzt gleich, heben sich also auf¹⁾.

Es bleibt nur I_g . Das herausgezogene Integral über ω_1 lautet:

$$\sum_{m'=-l'}^{+l'} \int Y_{l'm'}^*(1) Y_{\bar{l}_0}(1) Y_{l'm'}(1) d\omega_1. \quad (61)$$

Die Summation über m' liefert nach (51)

$$\sum_{m'=-l'}^{+l'} Y_{l'm'}^* Y_{l'm'} = \frac{2l'+1}{4\pi}.$$

Dadurch entsteht aus (61) das leicht auswertbare Integral:

$$\frac{2l'+1}{4\pi} \int Y_{\bar{l}_0}(1) d\omega_1 = \begin{cases} 0 & \text{für } \bar{l} \neq 0, \\ +\frac{2l'+1}{\sqrt{4\pi}} & \text{für } \bar{l} = 0. \end{cases} \quad (62)$$

Durch die Festlegung von \bar{l} und \bar{m} vereinfacht sich das Integral I_g , wenn wir $Y_{l+1, \bar{m}\pm 1}^* = Y_{1, \pm 1}^*$ nach (42) explizit hinschreiben, unter Verwendung des Resultats (62) zu

$$I_g = \int Y_{l'm}^*(2) (-4\pi) \frac{2l+1}{2} \frac{1}{r_2^3} \frac{2l'+1}{\sqrt{4\pi}} \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sin \vartheta_2 e^{-i\varphi_2} \sqrt{\frac{(l-m)(l-m-1)}{(2l+1)(2l-1)}} Y_{l-1, m+1}(2) \\ + \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sin \vartheta_2 e^{i\varphi_2} \sqrt{\frac{(l+m)(l+m-1)}{(2l+1)(2l-1)}} Y_{l-1, m-1}(2) \end{array} \right\} d\omega_2.$$

¹⁾ Zum Beweis müssen wir einige formale Umformungen vornehmen. Umgeformt wird das Integral über ω_1 , aus dem man wegen $\bar{m} = 0$ die Koeffizienten

$$\sqrt{\frac{(\bar{l}+\bar{m}) \dots}{\dots}} \quad \text{und} \quad \sqrt{\frac{(\bar{l}-\bar{m}) \dots}{\dots}}$$

herausziehen kann.

$$\int Y_{l'm'}^*(1) \left\{ \begin{array}{l} Y_{\bar{l}-1, -1}(1) \sqrt{(l'-m')(l'-m'-1)} Y_{l'-1, m'+1}(1) \\ - Y_{\bar{l}-1, +1}(1) \sqrt{(l'+m')(l'+m'-1)} Y_{l'-1, m'-1}(1) \end{array} \right\} d\omega_1. \quad (60)$$

Durch die Anwendung von (43) auf sämtliche Kugelfunktionen wird daraus:

$$\int Y_{l', -m'}(1) \left\{ \begin{array}{l} Y_{\bar{l}-1, +1}^*(1) \sqrt{(l'-m')(l'-m'-1)} Y_{l'-1, -m'-1}^*(1) \\ - Y_{\bar{l}-1, -1}^*(1) \sqrt{(l'+m')(l'+m'-1)} Y_{l'-1, -m'+1}^*(1) \end{array} \right\} d\omega_1.$$

Da der Integrand im ganzen von φ_1 unabhängig ist, ändert Vertauschen der Sterne seinen Wert nicht. Genau das Negative des dadurch entstandenen Ausdrucks erhalten wir aber, wenn wir in (60) m' durch $-m'$ ersetzen.

Nach Formel (46) reduziert sich dies auf

$$I_g = -(2l' + 1) \frac{1}{r_2^3} m \int Y_{lm}^*(2) Y_{lm}(2) d\omega_2 = -m(2l' + 1) \frac{1}{r_2^3}.$$

Nach (59) ist der Faktor $\alpha^2 m_s$ nachzutragen, um das vollständige Ergebnis der Spin- und Winkelintegration für $r_1 < r_2$ zu erhalten:

$$I_{r_1 < r_2}^{\text{Klass.}} = -\alpha^2 m_s m (2l' + 1) \frac{1}{r_2^3}. \quad (63)$$

Bei der Winkelintegration für $r_2 < r_1$ fallen alle Integrale, auch $I_{g'}$, weg. Die Integration verläuft bei $I_{g'}$ zunächst wie bei I_g , es ergibt sich wieder $\bar{l} = 0$. Da in g' ebenso wie in e , aus dem g' durch das Vertauschen entstanden ist, die Kugelfunktionen $Y_{\bar{l}-1, \bar{m}+1}$ auftreten, fällt der Operator g' wegen $\bar{l} = 0$ weg.

Durch Ausschreiben der Radialintegrale und Einfügung der nach (8) noch fehlenden Summation über die verschiedenen Schalen $n' l'$ erhalten wir aus (63) das vollständige Integral $E^{\text{Klass.}}$:

$$E^{\text{Klass.}} = -\frac{1}{2} \alpha^2 m_s m \sum_{n' l'} 2(2l' + 1) \int_0^\infty R_{nl}^2(2) \frac{1}{r_2^3} r_2^2 dr_2 \int_0^{r_2} R_{n'l'}^2(1) r_1^2 dr_1. \quad (64)$$

Durch Spezialisierung auf die beim Lithium vorkommenden Quantenzahlen $n' = 1, l' = 0; n = 2, l = 1$ und $m_s \cdot m \rightarrow l + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$ entsteht daraus das in (20b) angegebene Integral.

Das Integral hat recht genau die elektrodynamisch zu erwartende Form.

$\sum_{n' l'} 2(2l' + 1) \int_0^{r_2} R_{n'l'}^2 r^2 dr$ ist die innerhalb einer Kugel um den Kern mit dem Radius r_2 befindliche Ladungsmenge der Rumpfelektronen. Um die elektrische und die durch die Bewegung relativistisch daraus hervorgehende magnetische Feldstärke $H = [v_2 E]/c\sqrt{1 - \beta^2}$ am Ort des Leuchtelektrons zu bestimmen, können wir uns diese innere Ladung im Mittelpunkt vereinigt denken, während es auf die außen befindliche Ladung überhaupt nicht ankommt. Der Faktor $1/r_2^3$ röhrt daher, daß einmal die elektrische Feldstärke mit dem Quadrat der Entfernung vom Mittelpunkt abnimmt, andererseits die Tangentialkomponente der Bewegungsgeschwindigkeit, auf die es wegen des Vektorproduktes nur ankommt, mit der Entfernung abfällt (konstantes Impulsmoment des Leuchtelektrons). Die proportionale magnetische Feldstärke, die auf den Spin des Leuchtelektrons wirkt, fällt also mit der dritten Potenz der Entfernung vom Kern ab. Klassisch nicht genau ableitbar ist der Faktor $l + \frac{1}{2}$, der aus $m_s \cdot m$ entsteht.

§ 12. Winkelintegration für das Austauschintegral. Beim Austauschintegral läßt sich die Integration über die Kugelfunktionen nicht so allgemein durchführen wie beim klassischen Integral. Die auftretenden

Integrale haben die Gestalt $\int Y_{lm}^* Y_{l'm'} Y_{\bar{l}\bar{m}} d\omega$, und es ist wohl kaum möglich, dafür in allgemeiner Form die Lösung anzugeben. Das bedeutet aber deshalb keine Klippe für die Rechnung, weil bei den Alkalien bis Cäsium höchstens $l' = 2$ in Frage kommt. Wenn aber der Index l einer der drei Kugelfunktionen unter dem Integral so niedrig ist, kann man von Fall zu Fall die Lösung bestimmen. Bei $l' = 0$ genügen die Orthogonalitätsrelationen; für $l' = 1$ sind die Integrale durch die Matrixelemente von x, y und z für den Übergang $l, m \rightarrow \bar{l}, \bar{m}$ gegeben. Für höhere l' kann man sie durch Matrizenmultiplikation bestimmen.

Da sowohl das Integral über ω_1 , wie das über ω_2 von m' abhängt, lässt sich die Summation über m' nur nach vollzogener Integration durchführen, nicht wie bei $I^{\text{Klass.}}$ in geschlossener Form unter einem Integral.

Fertig gerechnet ist bisher nur das Beispiel Lithium. Dort wird für den Rumpf nur $l' = 0$ gebraucht. Deshalb möge es wohl genügen, hier die Integration nur für $l' = 0$, wo sie besonders einfach ist, durchzurechnen.

Aus dem Austauschintegral (6c) ziehen wir das Integral über die Kugelfunktionen heraus:

$$I^{\text{Aust.}} = \sum_{m'} \int Y_{lm}^*(1) Y_{l'm'}^*(2) H_{12}^{\text{Aust.}} Y_{l'm'}(1) Y_{lm}(2) d\omega_1 d\omega_2. \quad (65)$$

Nach (40) und (54) gilt z. B. für $r_1 < r_2$

$$H_{12}^{\text{Aust.}} Y_{l'm'}(1) Y_{lm}(2) = + \frac{3}{2} \alpha^2 m_s \{(a+b+c) Y_{lm}(2) + (d+g+f) Y_{l'm'}(1)\} \quad (66)$$

und wir zerlegen das Integral in

$$\left. \begin{aligned} I_{r_1 < r_2}^{\text{Aust.}} &= + \frac{3}{2} \alpha^2 m_s \{J_a + J_b + J_c + (J_d + J_f + J_g)\}, \\ I_{r_2 < r_1}^{\text{Aust.}} &= + \frac{3}{2} \alpha^2 m_s \{J_{a'} + J_{b'} + J_{c'} + (J_{d'} + J_{f'} + J_{g'})\}. \end{aligned} \right\} \quad (67)$$

Das Winkelintegral ist bei $J_a, J_b; J_d, J_f$ und nach einer leichten Umformung auch bei $J_{a'}, J_{b'}, J_{d'}, J_{f'}$ dasselbe. Es lautet nach (65) und (55), wenn wir gleich die beim Lithium in Frage kommenden speziellen Rumpffunktionen $Y_{l'm'} = Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ einsetzen:

$$\begin{aligned} 4\pi \sum_{\bar{l}, \bar{m}} \frac{\bar{m}}{2\bar{l}+1} \int Y_{lm}^*(1) Y_{\bar{l}\bar{m}}(1) \frac{1}{\sqrt{4\pi}} d\omega_1 \int \frac{1}{\sqrt{4\pi}} Y_{\bar{l}\bar{m}}^*(2) Y_{lm}(2) d\omega_2 \\ = + \frac{m}{2l+1}. \end{aligned} \quad (68)$$

Die Integrale fallen weg, wenn nicht $\bar{l} = l$, $\bar{m} = m$ gesetzt wird. Dadurch sind in den Operatoren (55) die r -Potenzen bestimmt. Die Integrale ergeben also:

$$\left. \begin{aligned} J_a &= -\frac{m}{2l+1} \frac{r_1^{l-1}}{r_2^{l+1}} \frac{\partial}{\partial r_1}; \quad J_b = 0; \quad J_d = +\frac{m}{2l+1} \frac{r_1^l}{r_2^{l+2}} \frac{\partial}{\partial r_2}; \\ J_f &= -\frac{ml}{2l+1} \frac{r_1^l}{r_2^{l+3}}; \end{aligned} \right\} \quad (69a)$$

und für das Gebiet $r_2 < r_1$ erhält man:

$$\left. \begin{aligned} J_{a'} &= -\frac{m}{2l+1} \frac{r_2^l}{r_1^{l+2}} \frac{\partial}{\partial r_1}; \quad J_{b'} = 0; \quad J_{d'} = +\frac{m}{2l+1} \frac{r_2^{l-1}}{r_1^{l+1}} \frac{\partial}{\partial r_2}; \\ J_{f'} &= -\frac{ml}{2l+1} \frac{r_2^{l-2}}{r_1^{l+1}}. \end{aligned} \right\} \quad (69b)$$

Das verschiedene Vorzeichen der einander entsprechenden Ausdrücke, z. B. J_a und $J_{d'}$, röhrt daher, daß man, um für $r_2 < r_1$ genau das Winkelintegral (68) zu erhalten, \bar{m} durch $-\bar{m}$ ersetzen muß (ändert wegen $\sum_{\bar{m}=\bar{l}}^+$ nichts) und (43) auf die dadurch entstandenen Kugelfunktionen $Y_{\bar{l}-\bar{m}}(2)$ $Y_{\bar{l}-\bar{m}}^*(1)$ anwenden muß.

Die Integrale J_c und J_g fallen weg, ebenso $J_{c'}$. Das Wegfallen wird entweder durch das Verschwinden von Koeffizienten verursacht, oder dadurch, daß es kein \bar{l} gibt, bei dem die Integrale über (1) und (2) beide nicht 0 sind.

Das Integral $J_{g'}$ lautet mit der Rumpfeigenfunktion $Y_{l'm'} = Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$:

$$\begin{aligned} J_{g'} &= \frac{2l+1}{2} \sum_{\bar{l} \neq m} \frac{r_2^{\bar{l}-2}}{r_1^{\bar{l}+1}} \cdot \int Y_{\bar{l}m}^*(1) Y_{\bar{l}\bar{m}}(1) d\omega_1 \\ &\cdot \int \left\{ -\sqrt{\frac{(\bar{l}-\bar{m})(\bar{l}-\bar{m}-1)}{(2\bar{l}+1)(2\bar{l}-1)}} Y_{\bar{l}-1, \bar{m}+1}^*(2) \sqrt{\frac{(l-m)(l-m-1)}{(2l+1)(2l-1)}} Y_{l-1, m-1}(2) \right. \\ &\left. + \sqrt{\frac{(\bar{l}+\bar{m})(\bar{l}+\bar{m}-1)}{(2\bar{l}+1)(2\bar{l}-1)}} Y_{\bar{l}-1, \bar{m}-1}^*(2) \sqrt{\frac{(l+m)(l+m-1)}{(2l+1)(2l-1)}} Y_{l-1, m+1}(2) \right\} d\omega_2. \end{aligned}$$

In dem Operator g' nach (55a) und (56) ist \bar{m} durch $-\bar{m}$ ersetzt, und (43) auf die dadurch betroffenen Kugelfunktionen angewendet, um dieses Integral zu erhalten. Wegen der Orthogonalitätsrelation muß wieder $\bar{l} = l$, $\bar{m} = m$ sein. Die Integrale über die Kugelfunktionen allein ergeben 1, und man kann

die Wurzelkoeffizienten zusammenfassen zu $2m/2l+1$. Das Endergebnis für das Integral ist also einfach:

$$J_{g'} = + m \frac{r_2^{l-2}}{r_1^{l+1}}. \quad (70)$$

Das vom Austauschintegral (6c) noch verbliebene Radialintegral lautet exakt ausgeschrieben:

$$\begin{aligned} E^{\text{Aust.}} &= - \int_{r_1 < r_2} R_{n'l}(1) R_{n' l'}(2) I_{r_1 < r_2}^{\text{Aust.}} R_{n' l'}(1) R_{n'l}(2) r_1^2 dr_1 r_2^2 dr_2 \\ &\quad - \int_{r_2 < r_1} R_{n'l}(1) R_{n' l'}(2) I_{r_2 < r_1}^{\text{Aust.}} R_{n' l'}(1) R_{n'l}(2) r_1^2 dr_1 r_2^2 dr_2. \end{aligned}$$

Nach (67), (69) und (70) setzen wir $I^{\text{Aust.}}$ ein. Durch einige elementare Umordnungen und Zusammenfassungen erhalten wir die Radialintegrale für die Austauschwechselwirkung zwischen einer s -Schale ($l' = 0$) des Rumpfes und dem in einem beliebigen Quantenzustand l, m befindlichen Leuchtelektron:

$$\begin{aligned} E^{\text{Aust.}} &= - \frac{3}{2} \alpha^2 m_s \cdot m \frac{1}{2l+1} \\ &\cdot \left\{ \int_0^\infty \left(R_{n'0} \frac{dR_{nl}}{dr_1} - R_{nl} \frac{dR_{n'0}}{dr_1} \right) r_1^2 dr_1 \left[\frac{1}{r_1^{l+2}} \int_0^{r_1} R_{nl} R_{n'0} r_2^l r_2^2 dr_2 \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + r_1^{l-1} \int_{r_1}^\infty R_{nl} R_{n'0} \frac{1}{r_2^{l+1}} r_2^2 dr_2 \right] \right. \\ &\quad \left. + \int_0^\infty \frac{R_{nl} R_{n'0}}{r_1} r_1^2 dr_1 \left[- \frac{l}{r_1^{l+2}} \int_0^{r_1} R_{nl} R_{n'0} r_2^l r_2^2 dr_2 \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + (l+1) r_1^{l-1} \int_{r_1}^\infty R_{nl} R_{n'0} \frac{1}{r_2^{l+1}} r_2^2 dr_2 \right] \right\}. \quad (71) \end{aligned}$$

Durch Einsetzen der speziellen Quantenzahlen für das Lithium entsteht hieraus das in (20c) angegebene Integral.

§ 13. Bestimmung der Radialfunktionen. Die Berechnung der Radialteile der Eigenfunktionen ist eigentlich der schwierigste und mühevollste Teil dieser Arbeit. Während die bisherigen Rechnungen mathematisch exakt durchgeführt wurden, kann man für die Radialfunktionen nur mehr oder weniger gute Näherungen rechnen.

Es ist zu vermuten, und wird auch später durch die Rechnung bestätigt (siehe Fig. 5), daß sich beim Lithiumatom im $2p$ -Zustand die

Ladungsverteilungen des Rumpfes und des Leuchtelektrons kaum überdecken. Diese Tatsache gibt uns die Möglichkeit, einigermaßen einfach die Radialfunktionen zu bestimmen. Wir werden für den Rumpf schon eine brauchbare Näherung erhalten, wenn wir die Störung durch das Leuchtelektron vernachlässigen. Dann läßt sich aber nach Hylleraas die Verteilung im Rumpf praktisch exakt rechnen. Die Hylleraassche Eigenfunktion nullter Näherung lautet:

$$\Phi = e^{-43/16(r_\alpha + r_\beta)}. \quad (72)$$

r_α ist der Abstand eines Rumpfelektrons vom Kern, r_β der des anderen. Nach unserem Determinantenansatz (1) hat die Eigenfunktion für den Rumpf die Gestalt

$$\Psi_{\text{Rumpf}} = R_{10}(r_\alpha) R_{10}(r_\beta) \frac{1}{4\pi} (\gamma_{1/2}(\alpha) \gamma_{-1/2}(\beta) - \gamma_{1/2}(\beta) \gamma_{-1/2}(\alpha)).$$

Durch Weglassen der Spinfunktionen entsteht daraus die (72) entsprechende Funktion

$$R_{10}(r_\alpha) R_{10}(r_\beta) = e^{-43/16(r_\alpha + r_\beta)}.$$

Richtig normiert, d. h. $\int_0^\infty \mathfrak{R}^2 dr = 1$, ergibt sich die nach (19) mit r multiplizierte Radialfunktion

$$\mathfrak{R} = \frac{(43)^{3/2}}{32} r e^{-43/16 r} \quad (73)$$

als gemeinsame Eigenfunktion der beiden Rumpfelektronen.

Zur Kontrolle der Genauigkeit wurde nach den bei Hylleraas angegebenen Formeln die dreikonstantige Näherung berechnet ¹⁾:

$$\Phi_{\text{III}} = e^{-s/2} (1 + 0,049 u + 0,0050 t^2),$$

$$s = 2Zk(r_\alpha + r_\beta), \quad t = 2Zk(r_\alpha - r_\beta), \quad u = 2Zk r_\alpha r_\beta; \quad 2Zk = 5,654. \quad (74)$$

Diese Näherung gibt die Energie schon ausgezeichnet wieder. $E_{\text{theor.}} = -7,2780$ gegen $E_{\text{exp.}} = -7,2784$. Eine einfache Zerlegung in ein Produkt von Radialfunktionen ist nicht möglich. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons, z. B. $R_{10}^2(r_\alpha)$ als reine Funktion von r_α erhält man, indem man über sämtliche möglichen Lagen des anderen Elektrons integriert.

$$R_{10}^2(r_\alpha) = \int \Phi_{\text{III}}^2(r_\alpha, r_\beta) dr_\beta. \quad (75)$$

Der Ausdruck, den man für R_{10}^2 erhält, ist so kompliziert, daß er für eine weitere Rechnung nur numerisch verwendbar wäre. Da die Abweichungen gegenüber der nullten Näherung (73) gering sind (sie betragen in wesentlichen Gebieten im Maximum 2%), ist es zweckmäßig, mit dem \mathfrak{R} nach (73) weiterzuarbeiten und gegebenenfalls etwas zu korrigieren.

¹⁾ E. Hylleraas, ZS. f. Phys. **54**, 347, 1929; **60**, 628, 1929/30.

Das elektrostatische Potential V des Rumpfes läßt sich durch Integration der Gleichung $\Delta V = 4\pi\rho = (\mathfrak{R}/r)^2$ mit \mathfrak{R} nach (73) in geschlossener Form angeben:

$$V = \frac{1}{r} + \left(\frac{2}{r} + \frac{43}{8} \right) e^{-43/8 r}. \quad (76)$$

Mit diesem Potentialfelde berechnen wir numerisch den in (19) definierten Radialteil \mathfrak{L} der Schrödinger-Funktion des Leuchtelektrons. Die Schrödinger-Gleichung lautet:

$$\frac{d^2 \mathfrak{L}}{dr^2} + \left\{ 2(E + V) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} \mathfrak{L} = 0. \quad (77)$$

Für den p -Term ist $l(l+1) = 2$. Der experimentelle Wert der Energie beträgt $E = -0,1302$. Für die Umgebung von $r = 0$ ist \mathfrak{L} als Potenzreihe zu entwickeln:

$$\underset{r \rightarrow 0}{\mathfrak{L}} = r^2 - 1,5 r^3 + 2,001 r^4 - 1,585 r^5 + 0,722 r^6 + 5,09 r^7 + \dots \quad (78)$$

Für $r \rightarrow \infty$ eignet sich die Funktion $\eta = \mathfrak{L}'/\mathfrak{L}$ für eine Potenzreihenentwicklung. Aus (77) folgt für η die Differentialgleichung:

$$\begin{aligned} \eta' + \eta^2 + \left\{ 2(E + V) - \frac{2}{r^2} \right\} &= 0. \\ \eta_{r \rightarrow \infty} &= -\sqrt{-2E} + \frac{1}{\sqrt{-2E}} \frac{1}{r} - \dots \\ &= -0,51036 + 1,959 r^{-1} - 0,118 r^{-2} - 0,221 r^{-3} \\ &\quad - (0,186 - 1,96 P) r^{-4} + (0,066 - 0,156 P) r^{-5} + \dots \quad (79) \end{aligned}$$

Integriert man \mathfrak{L} numerisch von der Lösung (78) bei $r = 0$ ausgehend bis in den Gültigkeitsbereich der Entwicklung (79) für $r \rightarrow \infty$ hinein, so kommt man zu einem etwas anderen $\mathfrak{L}'/\mathfrak{L}$, wie die Entwicklung ergibt. Das verwendete Potential V ist eben nicht genau richtig, weil die Wirkung des Leuchtelektrons auf die Rumpfelektronen vernachlässigt ist.

Die wohl zweckmäßigste Methode, hier auf eine primitive Weise zu korrigieren, ist die Einführung einer etwas willkürlichen Polarisierbarkeit des Rumpfes. Zu V fügen wir für das Gebiet außerhalb des Rumpfes ein Glied $V_{\text{Pol.}} = +P/r^4$ hinzu. P ist eine zunächst unbestimmte Konstante. Die durch die Polarisierung bewirkte Anziehungskraft ist der Differentialquotient $dV_{\text{Pol.}}/dr$. Für $r \rightarrow 0$ muß die Kraft gegen 0 gehen, da dann alles symmetrisch wird. Ihr Maximum wird die Kraft $dV_{\text{Pol.}}/dr$ am „Rand“ des Rumpfes haben, nach Fig. 5 etwa bei $r = 1,2$. In Fig. 4 ist das Polarisationspotential $V_{\text{Pol.}}$ nach diesen Gesichtspunkten für das Innere des

Rumpfes fortgesetzt. Auf die Form der Kurve kommt es nicht so sehr genau an, denn für kleine r ist das Polarisationsglied gegenüber dem gesamten Potential klein.

Die sogleich folgende Bestimmung von P ergibt, daß $V_{\text{pol.}}$ z. B. bei $r = 0,5$ etwa 13%, bei $r = 0,3$ knapp 4% des Gesamtpotentials beträgt.

Die Konstante P wird dadurch bestimmt, daß die beiden von den Entwicklungen (78) und (79) ausgehenden Lösungen von \mathfrak{L} glatt aneinander anschließen müssen. Durch

Ausprobieren ergab sich $P = 0,18^1)$. Die Kurve in Fig. 4 ist bereits mit dieser „richtigen“ absoluten Größe gezeichnet.

Das Quadrat der mit dieser Polarisation errechneten Eigenfunktion \mathfrak{L} ist in Fig. 5 dargestellt. Außerdem enthält diese Figur die Eigenfunktion \mathfrak{R}^2 nach Hylleraas. Den Quadraten der Eigenfunktionen entspricht ja die

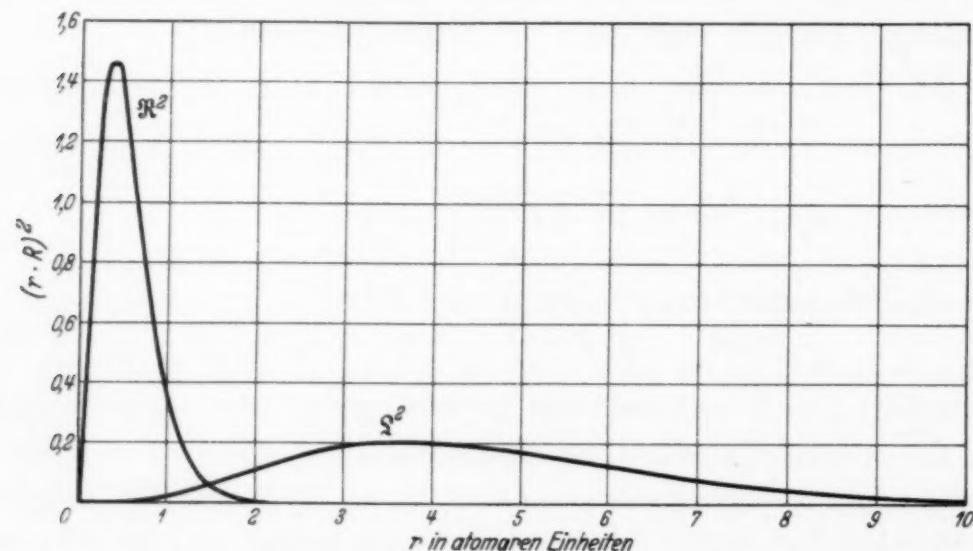


Fig. 5. Quadrate der Radialfunktionen, Ladungsverteilung im Li-Atom im 2 p-Zustand.

mittlere Ladungsdichte der Elektronen, und in die Störintegrale gehen auch im wesentlichen die Quadrate ein. In Fig. 6 sind zu den drei Integralen (20) die Integranden für die zweite Integration wiedergegeben. Zum Austauschintegral ist vielleicht zu bemerken, daß ein Wegheben negativer und positiver Bestandteile nicht in wesentlichem Ausmaß stattfindet. Wo $-\mathfrak{L} d\mathfrak{R}/dr$ negativ ist, d. h. vor dem Maximum von \mathfrak{R} , ist es

¹⁾ Nach J. Mayer, Phys. Rev. **43**, 605, 1933 beträgt die nach einer ähnlichen Methode bestimmte Polarisierbarkeit von Li^+ in diesen Einheiten 0,17.

kleiner als $\Re d\Omega/dr$. In der zweiten Zeile ist der Beitrag von $2 \int_0^\infty \Re \Omega 1/r^2 dr$

fast fünfmal so groß wie der zu subtrahierende Beitrag von $-1/r^3 \int_0^r \Re \Omega r dr$.

Am Ende von § 6 hatten wir durch Vergleich mit der experimentell bestimmten Aufspaltung gefunden, daß unsere Integrale für $\varepsilon^{\text{Klass.}}$ und $\varepsilon^{\text{Aust.}}$ etwa 6% zu groß sind. Wir können nun an Hand der graphischen Darstellungen leicht eine ganz grobe Abschätzung des Einflusses der Polarisation des Rumpfes auf den Wert der Integrale vornehmen. Aus Fig. 6 entnehmen wir, daß das Maximum des Integranden für die fraglichen Integrale etwa

bei $r = 0,6$ liegt. Das Polarisationspotential beträgt dort nach Fig. 4 etwa 0,18. Wir denken es uns durch einen am Ort des Kerns befindlichen Dipol mit den Ladungen +2 und -2 im Abstand a erzeugt. Die Ladung +2 ist der Anteil des Kerns, -2 ist die in einem Punkt konzentriert gedachte verschobene Elektronenladung des Rumpfes. Das Potential des Dipols beträgt $V_{\text{Pol.}} = 2a/r^2$. Mit den Zahlenwerten $r = 0,6$ und $V_{\text{Pol.}} = 0,18$ erhält man $a = 0,03$. Es ist anzunehmen, daß der mittlere Abstand zwischen Leuchtelektron und Rumpfelektronen durch die Polarisation um eine Strecke von der Größenordnung dieses a vergrößert wird. a ist 5% von r , also werden die Integrale, da die Spinwechselwirkung etwa wie $1/r^2$ mit der Entfernung abfällt, etwa 10% kleiner werden. Diese durch Abschätzung erhaltene Zahl stimmt, wenn man die Grobheit dieser kleinen Rechnung und die absolute Unzuverlässigkeit des Polarisationspotentials berücksichtigt, in der Größenordnung sehr gut mit den früheren 6% überein.

Herrn Geh. Rat Sommerfeld danke ich für die Anregung zu diesem schönen Problem; vor allem aber bin ich Herrn Dr. H. Bethe für die Angabe des Ansatzes und der wesentlichen Methoden zur Durchführung der Rechnung zu großem Danke verpflichtet. Endlich danke ich Herrn Prof. Lenz auf das beste für seine stete Hilfe bei der Durchrechnung des Beispiels Lithium und der Fertigstellung der Arbeit.

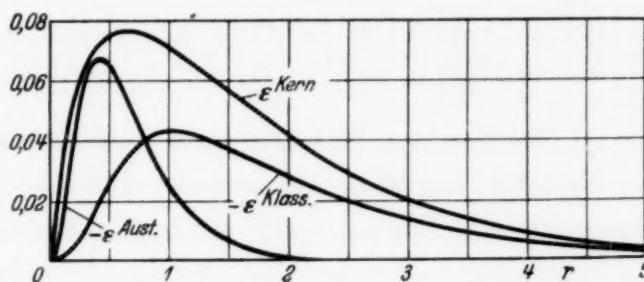


Fig. 6. Integranden der Spinstörintegrale.

Elektrische Leitfähigkeit von Bernstein bei verschiedenen Drucken.

(Nach Versuchen in Gemeinschaft mit A. Schestag.)

Von **F. Seidl** in Wien.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 6. August 1934.)

Es wurden elektrische Leitfähigkeitsbestimmungen von Naturbernstein bei Atmosphärendruck, im Niedervakuum und im Hochvakuum vorgenommen.

Anläßlich einer Untersuchung über den Einfluß der Temperatur und der Feldstärke auf die elektrische Leitfähigkeit von Bernstein¹⁾ wurde seinerzeit die Beobachtung eines anomalen Verhaltens zufolge einer Stromrichtungsänderung bei konstant gehaltener äußerer Spannung gemacht. Diese erschien um so merkwürdiger, als sie bei den zahlreichen bisher unternommenen Leitfähigkeitsmessungen an Dielektrika noch niemals festgestellt werden konnte. Während meine Versuche fortgesetzt wurden, erschien eine Arbeit von A. D. Goldhammer²⁾, in welcher der Einfluß von Oberflächenladungen auf die Leitfähigkeitsmessungen von schlecht leitenden Substanzen behandelt wird. Er konnte experimentell nachweisen, daß bei den elektrostatischen Messungen der elektrischen



Fig. 1.

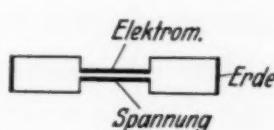


Fig. 2.

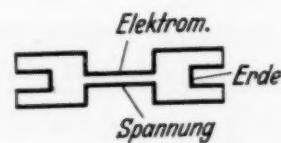


Fig. 3.

Leitfähigkeit von schlechtleitenden Substanzen die Oberflächenladungen die Ergebnisse stark beeinflussen und sogar eine Stromrichtungsänderung bewirken können. A. D. Goldhammer²⁾ stellte fest, daß die Proben Fig. 1 und 3 gut reproduzierbare Messungen ergeben, dagegen die Probe Fig. 2 eine Streuung der Beobachtungspunkte aufweist, die weit aus den Grenzen der möglichen Meßfehler herausfallen. Die an Probe 2 gemessenen Stromstärken sind immer größer als die mit der Probe 3 beobachteten.

Weitere Versuche wurden an dünnen Platten gemacht, wobei sich zeigte, daß sich zufolge des jeweiligen Feuchtigkeitszustandes der Atmosphäre Diskrepanzen in den einzelnen Meßreihen bis zu 1000 % ergaben.

¹⁾ F. Seidl, ZS. f. Phys. **76**, 565, 1932. — ²⁾ A. D. Goldhammer, ZS. f. Phys. **84**, 212, 1933.

Es sei auch noch erwähnt, daß es Goldhammer gelungen ist, auf künstliche Weise, durch Feuchtigkeitsänderungen die Oberflächenleitung zu variieren und dabei die von F. Seidl¹⁾ festgestellte Stromumkehr hervorzurufen.

Durch die unglaubliche Erscheinung der Stromumkehr sah ich mich veranlaßt, dieselbe auf Grund von Änderung der Druckbedingungen und Elektrodenform zu untersuchen. Zunächst wurde die Anordnung der Belegungen beibehalten, wie sie in der bereits genannten Arbeit Verwendung fanden. Bei keinem der in dieser Art hergestellten Prüfungs-exemplare stellte sich eine Stromumkehr ein. Das Leitfähigkeitsgefäß war diesmal von anderer Konstruktion, so daß die Bemerkung von Goldhammer, daß bei dem von mir früher verwendeten Apparat¹⁾ Oberflächenladungen auf dem Bernsteinstück, das zur Befestigung der Spannungsführung diente, sich ausbilden und zur Stromumkehr mitwirken könnten, diesmal nicht zutreffend erscheinen würde.

Im neuerlich verwendeten Leitfähigkeitsgefäß war die Elektrodenzuführung derart, daß die Bernsteinstücke, welche als Träger der Elektroden dienten, diametral eingebaut waren und dadurch eine gegenseitige Beeinflussung der Elektroden durch Oberflächenladung des Bernsteins ausgeschlossen war.

Die einzelnen Proben wurden bei Atmosphärendruck, Niedervakuum und Hochvakuum untersucht. Die Elektrodenbelegungen wurden durch Kathodenzerstäubung vorgenommen, um jede Fehlerquelle, die durch schlechte Elektrodenuflage bewirkt wird, zu vermeiden.

Unter den zur Messung herangezogenen Präparaten zeigte eines eine ganz besonders gute Reproduzierbarkeit. Es hatte die Elektrodenform Fig. 2. Im Verlaufe von einigen Tagen wurde zunächst eine Stromkurve bei Atmosphärendruck und hernach eine solche im Nieder- und Hochvakuum und bei erhöhter Temperatur aufgenommen. Schließlich folgte abermals eine Messung der Volumenleitfähigkeit bei Atmosphärendruck. Die Fig. 4 zeigt, daß die beiden bei Atmosphärendruck gemessenen Kurven $K(\circ)$ und $K(\times)$ unbedeutende Abweichungen voneinander zeigen.

Die Temperaturerhöhung wurde so vorgenommen, daß ein aus Cekasdraht gewickelter elektrischer Ofen auf die spannungsführende Elektrode aufgesetzt wurde und dadurch im Bernstein gegenüber der anderen Elektrode ein Temperaturgefälle entstand. Es wurde darauf geachtet, daß dieses während der ganzen Messung konstant blieb. Die Art der verwendeten Elektrodenform zeigte sich in bezug auf die Reproduzierbarkeit keineswegs

¹⁾ F. Seidl, I. c.

als unzureichend und auch die Vorbehandlung des verwendeten Präparates durch Druck und geringfügige Temperaturänderungen wirkte sich nicht nachteilig für die Reproduzierbarkeit aus. Diese Probe war aus klarem,

mit ganz besonderer Sorgfalt behandelten Naturbernstein hergestellt. Die Bestäubung mit Silber geschah mit kurzzeitigen Unterbrechungen, um dabei das Material nicht unnötigerweise zu erwärmen.

Es sei in aller Kürze die Versuchsanordnung beschrieben, die in ihren Hauptbestandteilen für den in Betracht kommen-

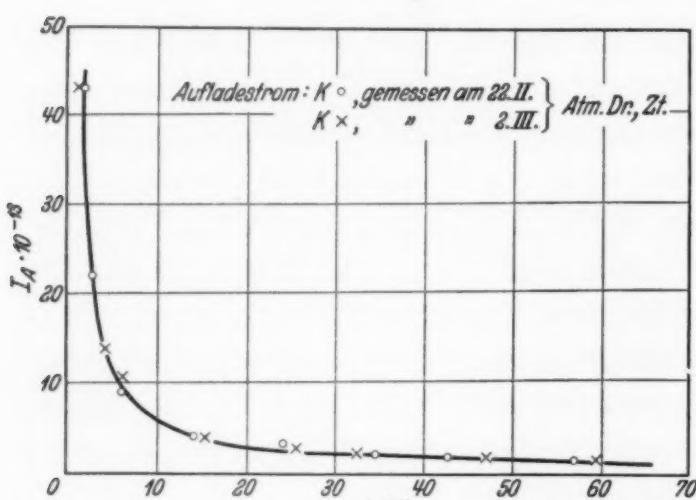


Fig. 4.

den Zweck wenig von den bisher verwendeten Anordnungen abweicht. Die Ladungsmessungen wurden mit einem Quadrantenelektrometer von der Empfindlichkeit $6.5 \cdot 10^{-4} \text{ V/p}$ ausgeführt. Die Gesamtkapazität von Elektrometer und Präparat samt Leitfähigkeitsgefäß betrug 109 cm, so daß eine Ladungsempfindlichkeit des Elektrometers von $7.87 \cdot 10^{-14} \text{ Coul.}$ vorhanden war. Die Temperaturkonstanz wurde durch ein Thermoelement kontrolliert. Eine Elektrodenzuleitung im Leitfähigkeitsgefäß war in Röhrenform gehalten und führte axial ein Thermoelement, dessen Lötstelle direkt die Auflagestelle von Elektrode und Bernsteinpräparat berührte. Ein Galvanometer von der Empfindlichkeit $3 \cdot 10^{-9} \text{ Amp.}$ pro Skalenteil diente zur Eichung desselben. Das Hochvakuum wurde durch eine zweistufige Hg-Pumpe nach Leybold konstant gehalten. Die Meßmethode, Kapazitätsbestimmung, Isolationsprüfungen und elektrostatischer Schutz wurden so gehandhabt, wie ich es in früheren Arbeiten bereits erwähnte.

Der Verlauf der Untersuchungen war immer derart, daß die Stromkurve, welche bei Atmosphärendruck aufgenommen worden ist, am höchsten, darunter die Kurve, welche im Niedervakuum gemessen wurde, und unter diese die Hochvakuumkurve zu liegen kam.

Die folgenden Tabellen geben die gemessenen Werte des Präparates III wieder. Es handelt sich hier um Stromkurven (Fig. 5), die bei Atmosphärendruck, ferner im Hochvakuum bei Zimmertemperatur und im Hochvakuum bei erhöhter Temperatur aufgenommen worden sind.

Präparat III. Angelegte Spannung 280 Volt, $D = 2,8$, $C_g = 109$ cm. Elektrometerempfindlichkeit $6,5 \cdot 10^{-4}$ Volt/p, Elektrometergang 0,004 p/sec, $C_p = 5,36$ cm; C_g bedeutet die Gesamtkapazität, C_p die Präparatkapazität.

Zeit nach Anlegen der Spannung	J in Amp.	Zeit nach Anlegen der Spannung	J in Amp.
20 sec	$170 \cdot 10^{-13}$	3 sec	$720 \cdot 10^{-13}$
1 min 32	38	1 min 2	57
4 20	14	1 45	29
6 25	11	3	15
8 23	82	4 15	9,5
9 55	5,8	5 45	7,6
12 35	5,1	10	5,2
15 35	4,1	12 25	3,9
20 30	3,2	14 25	3,9
25 40	3,8	16 39	3,3
32 30	2,3	19 20	3,0
46 45	1,8	21 49	2,5
59 30	1,5	24 4	2,5
69 30	1,5	28 29	2,2
83 4	1,5	32 42	2,2
90 50	1,1	36 3	2,0
102 30	0,89	41 44	1,6
		45	1,5
		53 3	1,3
		59 48	1,1

Bei Atmosphärendruck und Zimmertemperatur

Im Hochvakuum bei Zimmertemperatur

Zeit nach Anlegen der Spannung	J in Amp.	Zeit nach Anlegen der Spannung	J in Amp.
5 sec	$550 \cdot 10^{-13}$	27 min 45 sec	$3,1 \cdot 10^{-13}$
56	76	31 15	2,9
1 min 50	39	35 20	2,6
3 10	26	39 45	2,5
5 55	17	50	2,0
6 15	10	56 20	1,8
8 55	7,4	62 30	1,5
13 45	6,0	79 10	1,5
17 5	4,1	86 15	1,3
20 45	3,9	98 45	1,1
24 28	3,6	109 15	1,1

Im Hochvakuum bei erhöhter Temperatur

Im Hochvakuum bei erhöhter Temperatur

Bekanntlich gilt für den anomalen Ladungsstrom y_1 angenähert die Formel:

$$y_1 = B \cdot t^{-n}, \quad n < 1.$$

Trägt man den Logarithmus der y_1 -Werte auf die Ordinate auf und den Logarithmus der Zeit auf die Abszisse, so erhält man Gerade, deren Gleichung durch die Beziehung

$$\lg y_1 = \text{Const} - n \lg t$$

gegeben ist.

Wendet man diese Darstellung bei den hier gemachten Untersuchungen an, so erhält man Gerade, die angenähert parallel verlaufen. Folgende graphische Darstellung gibt den Verlauf des anomalen Ladungsstromes $y_1 = J - J_\infty$ wieder, wenn er im rechtwinkligen Koordinatensystem logarithmisch aufgetragen wird (Fig. 6).

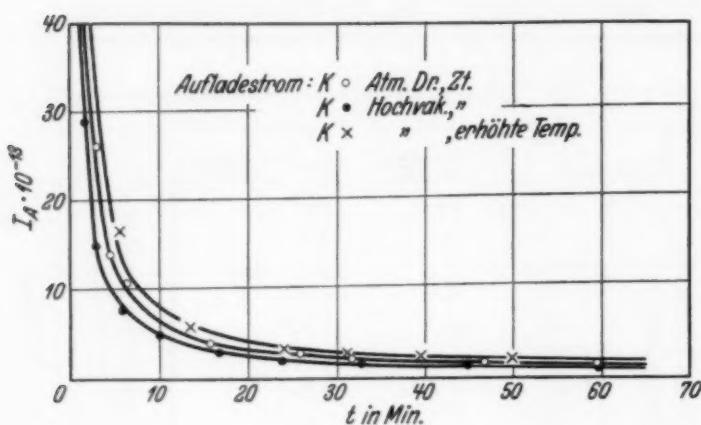


Fig. 5.

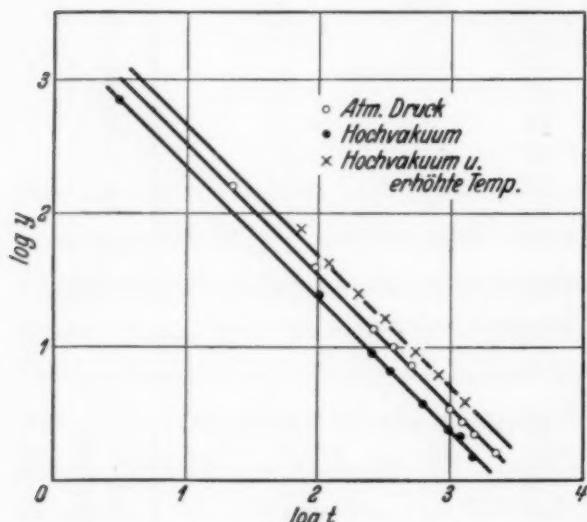


Fig. 6.

größerer Wert als bei Atmosphärendruck und Zimmertemperatur. Die gefundenen Resultate bestätigen wieder die Gültigkeit der Näherungsformel

$$y_1 = B \cdot t^{-n}.$$

Die bisher besprochenen Kurven wurden alle an ein und demselben Präparat III gemessen. Die Form desselben und die der aufgestäubten Silberelektroden war jene, wie sie Fig. 2 zeigt.

Gleichlaufende Messungen mit Bernstein von der Präparatform III Fig. 3 sind noch nicht abgeschlossen und werden in einer späteren Veröffentlichung mitgeteilt werden.

Bei Atmosphärendruck und Zimmertemperatur ergab sich als Mittelwert für $n = 0,91$, bei Hochvakuum und Zimmertemperatur beträgt der Mittelwert für $n = 0,91$ und bei Hochvakuum und erhöhter Temperatur ist der Mittelwert für $n = 0,88$.

Es folgt hieraus, daß bei den hier vorgenommenen Druck- und Temperaturänderungen wohl B , aber nicht n seinen Wert ändert. Im Hochvakuum entspricht B ein kleinerer Wert und bei erhöhter Temperatur ein

Es se
Gese
Eber
das

gebe
syste
seine
kosin
strah
belie
oder

ausg
Ding
richt

optis
und
Bezi

natu
An d
kein
Stra
mit
ordin

dann
Stra
z =
Rich
dual

Über ein Dualitätsprinzip in der Optik.

Von M. Herzberger in Jena.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 11. August 1934.)

Es sei an dieser Stelle aufmerksam gemacht auf ein grundlegendes optisches Gesetz, das insbesondere die Untersuchung der Abbildung der unendlich fernen Ebene erleichtert durch Übertragung auf ein endliches Problem; ein Gesetz, das gestattet, durch ein einfaches Übertragungsprinzip aus jedem optischen Gesetz, aus jedem optischen Begriff andere, duale zu entwickeln.

Ein Lichtstrahl ist durch einen seiner Punkte und seine Richtung gegeben. Wählen wir ding- und bildseitig je ein kartesisches Koordinatensystem, so können wir den Strahl festlegen, wenn wir die Koordinaten x, y seines Durchstoßungspunktes mit der Ebene $z = 0$ und seine Richtungskosinus ξ, η gegen die x, y -Achse kennen. In gleicher Weise ist der Bildstrahl durch x', y', ξ', η' festgelegt. Jedes optische Gesetz läßt sich, bei beliebig aber fest gewähltem Koordinatensystem dann darstellen als eine oder mehrere Gleichungen in den obigen acht Koordinaten.

Unser Dualitätsprinzip lautet dann, wie folgt.

Dualitätsprinzip: Ersetzen wir in einer durch diese acht Koordinaten ausgedrückten optischen Gleichung x, y durch $n\xi, n\eta$ (n Brechzahl des Dingraums) und $n\xi, n\eta$ durch $-x, -y$, so erhalten wir erneut eine optisch richtige Beziehung.

Ersetzen wir in einer durch diese acht Koordinaten ausgedrückten optischen Gleichung x', y' durch $n'\xi', n'\eta'$ (n' Brechzahl des Bildraums) und $n'\xi', n'\eta'$ durch $-x', -y'$, so erhalten wir erneut eine optisch richtige Beziehung.

Zunächst soll von der Anwendung des Dualitätsprinzips die Rede sein, natürlich nur an Hand einer Zahl ausgewählter, aber typischer Beispiele. An die Wahl des ding- und bildseitigen Koordinatensystems haben wir noch keine Bedingungen geknüpft. Wir wollen im folgenden verlangen, daß ein Strahl (der *Hauptstrahl*) existiere, der dingseitig mit der z -Achse, bildseitig mit der z' -Achse zusammenfalle, auf dem also sowohl der dingseitige Koordinatenanfang liege, als auch der bildseitige.

Den Strahlen durch den Koordinatenanfang ($x = y = 0$) entsprechen dann dual die zur z -Achse parallel einfallenden Strahlen ($\xi = \eta = 0$). Den Strahlen durch einen beliebigen, aber festen Punkt der Koordinatenebene $z = 0$ entsprechen dual die Strahlen eines Bündels paralleler Strahlen fester Richtung. Alle Sätze über die Abbildung der unendlich fernen Ebene gehen dual über in Sätze über Abbildung der Koordinatenebene $z = 0$.

Wir betrachten insbesondere jetzt die sogenannte Gaußsche Optik, d. h. wir setzen voraus, unser Hauptstrahl sei die Achse eines optischen Umdrehungssystems, und wir beschränken unsere Untersuchung auf die Abbildung der Strahlen, die in nächster Nachbarschaft der optischen Achse verlaufen. Der Durchstoßhöhe $h = \sqrt{x^2 + y^2}$ entspricht dual $n \sin \sigma = \sqrt{n^2 (\xi^2 + \eta^2)}$, hierin ist σ der Winkel, den ein Strahl mit der Umdrehungsachse bildet; dabei kann, da wir nur die Nachbarstrahlen betrachten, ohne weiteres der Sinus durch den Winkel ersetzt werden.

Wir wollen jetzt zu den beiden Hauptsätzen der Gaußschen Optik die dualen Sätze nach vorstehender Regel bilden und werden dabei Gelegenheit erhalten, einige grundlegende einfache optische Begriffsbildungen kennenzulernen.

Ein Punkt der Achse habe die Entfernung p vom Koordinatenanfang; die von ihm ausgehenden Strahlen mögen sich in einem Punkt vereinigen, der die Entfernung q vom bildseitigen Koordinatenanfang hat. p_∞ und q_∞ seien die Entfernungen des ding- bzw. bildseitigen Brennpunktes vom jeweiligen Ursprung. Sei Ding- und Bildbrennweite durch f bzw. f' gegeben, dann gilt nach Newton die Beziehung

$$(p - p_\infty)(q - q_\infty) = ff'. \quad (1)$$

Hierbei sind Ding- und Bildbrennweite durch die Beziehung

$$\frac{f}{n} = -\frac{f'}{n'} \quad (2)$$

verbunden. Der Abbildungsmaßstab β' , in dem ein achsensenkrechtes Linienelement abgebildet wird, ergibt sich zu

$$\beta' = \frac{f}{p - p_\infty} = \frac{q - q_\infty}{f'}. \quad (3)$$

Um die hierzu dualen Gleichungen zu finden, müssen wir alle in (1) bis (3) vorkommenden Größen durch h, σ, h', σ' ausdrücken.

Die Gaußsche Optik lehrt uns

$$\left. \begin{aligned} p &= \frac{h}{\sigma}, & q &= \frac{h'}{\sigma'}, \\ p_\infty &= \left(\frac{h}{\sigma}\right)_{\sigma'=0}, & q_\infty &= \left(\frac{h'}{\sigma'}\right)_{\sigma=0}, \\ f &= \left(\frac{h'}{\sigma}\right)_{\sigma'=0}, & f' &= \left(\frac{h}{\sigma'}\right)_{\sigma=0}, \\ \beta' &= \frac{n\sigma}{n'\sigma'}. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Unsere Gleichungen schreiben sich daher:

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{h}{\sigma} - \left(\frac{h}{\sigma} \right)_{\sigma'=0} \right) \left(\frac{h'}{\sigma'} - \left(\frac{h'}{\sigma'} \right)_{\sigma=0} \right) &= \left(\frac{h'}{\sigma} \right)_{\sigma'=0} \left(\frac{h}{\sigma'} \right)_{\sigma=0}, \\ \left(\frac{h'}{n\sigma} \right)_{\sigma'=0} &= - \left(\frac{h}{n'\sigma'} \right)_{\sigma=0}, \\ \beta' = \frac{n\sigma}{n'\sigma'} &= \frac{\left(\frac{h}{\sigma} \right)_{\sigma'=0}}{\frac{h}{\sigma} - \left(\frac{h}{\sigma} \right)_{\sigma'=0}} = \frac{\frac{h'}{\sigma'} - \left(\frac{h'}{\sigma'} \right)_{\sigma=0}}{\left(\frac{h}{\sigma'} \right)_{\sigma=0}}. \end{aligned} \right\} \quad (I)$$

Mit Hilfe des dingseitig angewandten Dualitätsprinzips werden daraus die Gleichungen

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\sigma}{h} - \left(\frac{\sigma}{h} \right)_{\sigma'=0} \right) \left(\frac{h'}{\sigma'} - \left(\frac{h'}{\sigma'} \right)_{h=0} \right) &= \left(\frac{h'}{h} \right)_{\sigma'=0} \left(\frac{\sigma}{\sigma'} \right)_{h=0}, \\ \left(\frac{h'}{h} \right)_{\sigma'=0} &= \left(\frac{n\sigma}{n'\sigma'} \right)_{h=0}, \\ - \frac{nh}{n'\sigma'} &= \frac{\left(\frac{h}{h} \right)_{\sigma'=0}}{\frac{\sigma}{h} - \left(\frac{\sigma}{h} \right)_{\sigma'=0}} = \frac{\frac{h'}{\sigma'} - \left(\frac{h'}{\sigma'} \right)_{h=0}}{\left(\frac{\sigma}{\sigma'} \right)_{h=0}}. \end{aligned} \right\} \quad (II)$$

Wenden wir das Dualitätsprinzip auf diese Gleichungen bildseitig an, so finden wir

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\sigma}{h} \right) - \left(\frac{\sigma}{h} \right)_{h'=0} \left(\frac{\sigma'}{h'} - \left(\frac{\sigma'}{h'} \right)_{h=0} \right) &= \left(\frac{\sigma'}{h} \right)_{h'=0} \left(\frac{\sigma}{h'} \right)_{h=0}, \\ - n' \left(\frac{\sigma'}{h} \right)_{h'=0} &= n \left(\frac{\sigma}{h'} \right)_{h=0}, \\ n' \frac{h}{h'} &= \frac{\left(\frac{\sigma'}{h} \right)_{h'=0}}{\frac{\sigma}{h} - \left(\frac{\sigma}{h} \right)_{h'=0}} = \frac{\frac{\sigma'}{h'} - \left(\frac{\sigma'}{h'} \right)_{h=0}}{\left(\frac{\sigma}{h'} \right)_{h=0}}. \end{aligned} \right\} \quad (III)$$

Wir wollen jetzt in (III) wieder zu anschaulicheren Koordinaten übergehen (der auch sehr interessante Übergang in II sei dem Leser bzw. einer am anderen Ort erscheinenden ausführlicheren Darstellung überlassen).

Wir setzen formal

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\sigma'}{h} \right)_{h'=0} &= \frac{1}{g_0}, \quad \frac{h'}{h} = \delta', \\ \left(\frac{\sigma}{h'} \right)_{h=0} &= \frac{1}{g^0}. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Die in (5) eingeführten, zu Brennweite und Abbildungsmaßstab dualen Größen haben in der geometrischen Optik eine wichtige und anschauliche Bedeutung. Betrachten wir zunächst die Größe δ' . Die vom Punkte P ($z = p$) ausgehenden Strahlen projizieren die Koordinatenebene Punkt für Punkt auf die bildseitige Koordinatenebene. Die dadurch erzeugte geometrische Zuordnung (nicht optische Abbildung) bezeichnen wir mit Gullstrand als *optische Projektion*. Jeder Figur der Ebene $z = 0$ entspricht dabei bildseitig eine im Maßstab δ' ähnliche Figur in der Ebene $z' = 0$. Wir bezeichnen δ' als *Projektionsmaßstab*.

Die Größen g'_0 und g^0 lassen sich wie folgt deuten. Wir bringen unser Auge in den Dingursprung $z = 0$ und betrachten von dort die bildseitige Koordinatenebene. Ein in dieser Ebene gelegener Gegenstand (h') erscheint dann dem Auge unter demselben Winkel σ , unter dem er erscheinen würde, wenn er auf einer Ebene in der Entfernung g^0 vom Ursprung läge. Es mag deshalb erlaubt sein, g^0 als dingseitige Entfernung der Bildkoordinatenebene vom Bildursprung zu bezeichnen. Ebenso können wir g'_0 deuten als bildseitige Entfernung der Dingkoordinatenebene vom Bildursprung.

(III)₂ gibt dann die wichtige Gleichung

$$\frac{g^0}{n} = -\frac{g'_0}{n'}, \quad (6)$$

die man auch als Reziprozitätssatz von Hamilton bezeichnen kann. Die Formeln III nehmen nach Einführung unserer Größen die Gestalt an

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{1}{p} - \frac{1}{p^0} \right) \left(\frac{1}{q} - \frac{1}{q_0} \right) &= \frac{1}{g^0} \frac{1}{g'_0}, \\ \frac{n' \delta'}{n} &= \frac{\frac{1}{p} - \frac{1}{p^0}}{\frac{1}{g'_0}} = \frac{\frac{1}{g^0}}{\frac{1}{q} - \frac{1}{q_0}}; \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Gleichungen, deren Aufbau nicht komplizierter ist, wie der der Gleichungen (1) bis (3), und die vor den anderen sogar den Vorzug haben, daß die Größen g^0, g'_0 anschaulicher zu definieren sind als die Brennweiten f, f' .

An einem weiteren Beispiel wollen wir die Bedeutung des Dualitätsprinzips aufweisen. Die Größe δ' , der Projektionsmaßstab, hängt selbstverständlich im allgemeinen ab von der Lage des projizierenden Zentrums. Legen wir jedoch die Koordinatenebenen durch konjugierte Punkte (aus $x = y = 0$ folgt $x' = y' = 0$), so wird der Projektionsmaßstab gleich dem Abbildungsmaßstab, also für jedes Projektionszentrum eine Konstante.

Wenden wir auf diesen trivialen Tatbestand ding- und bildseitig unser Dualitätsprinzip an. Der Tatsache, daß die Koordinatenanfänge konjugiert liegen (aus $x = y = 0$ folgt $x' = y' = 0$) entspricht dual die Untersuchung eines brennpunktlosen Systems, eines Fernrohres (aus $\xi = \eta = 0$ folgt $\xi' = \eta' = 0$), dem Projektionsmaßstab δ' entspricht dual der Abbildungsmaßstab β' . So lautet der duale Satz:

In einem brennpunktlosen System, und nur in einem solchen ist der Abbildungsmaßstab für alle Punkte der Achse gleich. Ihre volle Bedeutung zeigt das Dualitätsprinzip natürlich erst, wenn man von der Gaußschen Optik zur Betrachtung der Umgebung eines allgemeinen Strahles oder zu der Betrachtung der Abbildung bei endlicher Öffnung und endlichem Bildfeld übergeht. Die Behandlung des ersten Problems hat Verfasser in einer demnächst in der Zeitschrift für Instrumentenkunde erscheinenden Arbeit durchgeführt, die Behandlung der weiteren Frage steht noch aus. Die Tatsache, daß die Verallgemeinerung des Begriffs des Abbildungsmaßstabs [siehe (4)] mit dem Sinusverhältnis zusammenhängt, während das optische Projektionsverhältnis h'/h dem Tangentenverhältnis proportional läuft, deutet schon an, in welcher Richtung die weiteren Untersuchungen vorgetrieben werden müssen. Es mag die Bemerkung hinzugefügt werden, daß sämtliche hier eingeführten Elementarbegriffe und die zugehörigen dualen Größen sich auf endliche Öffnung bzw. endliches Bildfeld übertragen lassen.

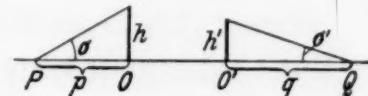


Fig. 1.

Zum Beweise des Grundgesetzes sei auf folgendes hingewiesen. Aus der Gültigkeit des Satzes von Fermat: Der Lichtstrahl legt zwischen zwei Punkten seiner Bahn stets einen solchen Weg zurück, daß die erste Variation des Lichtweges verschwindet, folgt, daß für eine beliebige Strahlenmannigfaltigkeit der Ausdruck

$$n' \mathbf{s}' d\alpha' - n \mathbf{s} d\alpha = dS \quad (8)$$

stets ein totales Differential ist. Hierin seien \mathbf{s} , \mathbf{s}' die Einheitsvektoren in Richtung des Strahls, dessen Punkte durch $\alpha + \partial \mathbf{s}$, $\alpha' + \partial \mathbf{s}'$ gegeben seien.

Setzen wir

$$\begin{aligned} V &= S + (n \mathbf{s} \cdot \alpha) \\ V' &= S - (n' \mathbf{s}' \cdot \alpha'), \end{aligned} \quad | \quad (9)$$

so wird

$$\begin{aligned} dV &= (n' \mathbf{s}') d\alpha' + \mathbf{a} d(n \mathbf{s}) \\ dV' &= -\mathbf{a}' d(n' \mathbf{s}') - n \mathbf{s} d\alpha. \end{aligned}$$

In seiner Strahlenoptik hatte Verfasser die sämtlichen Sätze der Strahlenoptik aus der Tatsache abgeleitet, daß die rechte Seite von (8) ein totales Differential ist. (9) muß nun ganz entsprechend die dualen Sätze liefern. Der Übergang von (8) zu (9) wird in der Optik häufig als Übergang vom Streckeneikonal zum gemischten Eikonal betrachtet, in der Mathematik ist er seit langem unter dem Namen „Legendre-Transformation“ bekannt.

Zum Schluß noch einige Bemerkungen.

Die Formeln (8) und (9) setzen nicht voraus, daß α und α' auf der (x, y) -Ebene bzw. (x', y') -Ebene variieren. Es lassen sich duale Gesetze auch aussprechen, wenn wir krummlinige Koordinaten wählen. Diese Bemerkung kann sich bei der Untersuchung der Abbildung krummliniger Flächen als nützlich erweisen.

Ferner: Die Legendre-Transformation behält ihre Bedeutung auch in der Optik anisotroper Mittel. Wir haben in diesem Fall nur in allen Formeln statt des Vektors $n \mathfrak{s}$ in Richtung des Strahls den Vektor n in Richtung der Normalen zu betrachten.

Jena, Zeisswerk, im Juli 1934.

Über das anodische Verhalten des Thalliums in den Halogenwasserstoffsäuren.

Von **Otto Pip** in Darmstadt.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 31. Juli 1934.)

Die Eigenschaft der Ventilmetalle, in bestimmten Elektrolyten bei anodischer Polarisation eine Sperrsicht zu bilden, wurde von E. Müller und K. Schwabe¹⁾ auch an solchen Metallen gefunden, die gewöhnlich keine Ventilwirkung zeigen, aber in gesättigten Lösungen ihrer Salze bei Anlegung einer Spannung in einen als Bedeckungspassivität bezeichneten Zustand übergehen.

Ich stellte mir die Aufgabe, das anodische Verhalten des Tl in den Halogenwasserstoffsäuren und in den wässerigen Lösungen ihrer Na-Salze zu untersuchen; denn eine Tl-Anode könnte, ähnlich wie es A. Güntherschulze²⁾ beim Silber fand, in Halogenwasserstoffsäuren eine Decksicht ausbilden. Beim Silber übt Art und Konzentration des Elektrolyten einen Einfluß auf die Sperrwirkung und die Erscheinung der sogenannten Funkenspannung aus, bei der unter starker Funkenbildung Gasentladung erfolgt. Es erschien daher interessant, festzustellen, bis zu welchen Spannungen man beim Tl gelangen kann, ohne daß ein dem Spannungsanstieg entsprechender Strom zu beobachten ist.

Da das zuerst zur Verwendung benutzte Tl Verunreinigungen von Pb und Sesquioxyd enthielt, wurde im folgenden ein besonders gereinigtes Tl verwendet, das ich der Liebenswürdigkeit des Herrn Direktor Pützer der Gewerkschaft Sachtleben verdanke.

Versuchsanordnung.

Die Versuche wurden in einer von K. Schwabe³⁾ beschriebenen Elektrolysierzelle bei einer Thermostattemperatur von $20,0 \pm 0,05^\circ$ vorgenommen. Die Tl-Anoden wurden nach dem Einkitten mit Schmirgelpapier (1—00) abgeschliffen, wobei es für die Versuche gleich war, ob die Polarisation an einer glatten polierten oder rauen Oberfläche stattfand, da durch anfängliches Inlösungengehen des Tl dessen Oberfläche doch verändert wurde.

¹⁾ E. Müller u. K. Schwabe, ZS. f. Elektrochem. **38**, 407, 1932. —
²⁾ A. Güntherschulze, Ann. d. Phys. **26**, 372, 1908. — ³⁾ K. Schwabe, ZS. f. Elektrochem. **39**, 791, 1933.

Als Kathode diente ein nach einer Methode von O. W. Brown¹⁾ mit Tl überzogenes Cu-Blech, das zu einem Zylinder von 30 mm Höhe und 45 mm Durchmesser gebogen war. So bestand die Kathode aus dem gleichen Metall wie die Anode und konnte ihrer im Verhältnis zur Anode großen Oberfläche von etwa 76 cm² wegen als unpolarisierbar angesehen werden.

Die Anfangsspannung betrug in allen Fällen 10 Volt. Der Verlauf der Stromstärke mit der Zeit wurde an einem Milliamperemeter verfolgt. Hatte der Strom einen konstanten unteren Grenzwert erreicht, so wurde die Anodenspannung um je 5 Volt auf einen höheren wieder konstant gehaltenen Wert gesteigert und so fort bis zu einer Spannung, bei der mit einem zischennden Geräusch ein Funkenspiel eingeleitet wurde und stürmische Gasentladung an der Anode erfolgte. Dabei stieg die Stromstärke auf beträchtliche Werte an. Um einwandfreie reproduzierbare Werte der Funkenspannung zu erhalten, durfte während der Polarisation der Strom niemals unterbrochen werden.

Versuchsergebnisse.

1. Thallium in NaF, NaCl, NaBr und in NaJ. Bei Verfolgung der anodischen Vorgänge in den wässrigen Lösungen von NaF, NaCl, NaBr und NaJ konnte folgendes festgestellt werden. In NaF und NaJ, ebenso wie in sehr verdünnten NaCl- und NaBr-Lösungen, kommt es nicht zur Ausbildung einer Deckschicht, vielmehr steigt der Strom unter Anionenentladung mit der Spannung bis zu den höchsten Werten an.

Wird aber Tl in stärkeren Lösungen von NaCl und NaBr anodisch beladen, so geht es anfangs einwertig in Lösung unter gleichzeitiger O₂-Entwicklung. Hierbei führt der in den Elektrolyten übergehende Sauerstoff an der alkalischen Kathode das Tl⁺-Ion in Tl⁺⁺⁺-Hydroxyd über, was mit Gelbfärbung der Lösung verbunden ist, ein Vorgang, der in den freien Säuren nicht stattfindet.

Ist nach kurzer Zeit an der Anode Sättigungskonzentration eingetreten, so wird ein steiler Abfall der Stromstärke beobachtet, da nach Erreichung der Sättigung an dem anodisch gebildeten Salz dieses in fester Form auf der Elektrode gebildet wird. Diese Deckschicht bildet sich bei jeder an die Zelle angelegten Spannung, die unterhalb der Funkenspannung liegt, aus, wobei in keinem Falle ein Potential erreicht wird, bei dem Anionenentladung erfolgt. In stärkeren Lösungen beträgt die Zeit bis zum Abfall des Stromes entsprechend der Löslichkeitsabnahme der Salze nur wenige Sekunden.

¹⁾ O. W. Brown u. Mc Glynn, Trans. Amer. Electrochem. Soc. **53**, 351, 1928.

Nach Eintritt der Bedeckung erfolgt ein weiteres langsames Absinken des Stromes nach einem unteren Grenzwert hin. Dieser wird in weniger verdünnten Lösungen eher erreicht als in verdünnten, und da in verdünnten Lösungen die Diffusion der an der Anode gebildeten Ionen in das Innere des Elektrolyten der Bildung festen Salzes entgegenwirkt, ist dieser Grenzstrom in den verdünnten Elektrolyten viel größer.

Wird die anodische Beladung langsam weiter gesteigert, so wird bei einer bestimmten Spannung, der Funkenspannung, die Deckschicht plötzlich mit einem zischenden Geräusch durchschlagen und unter mächtiger Funkenentladung setzt stürmische Gasentwicklung ein. Hierbei werden in bevorzugtem Maße Anionen entladen, ein Vorgang, welcher fast immer ein noch positiveres Potential erfordert als es der Oxydationsvorgang $Tl \rightarrow Tl^{+}$ verlangt. Tabelle 1 enthält die im Verlauf der anodischen Polarisation erreichten Funkenspannungen.

Tabelle 1.
Abhangigkeit der Funkenspannung von der Konzentration des
Elektrolyten.

Molarität Elektrolyt \	0,1 m	0,3 m	0,5 m	1,0 m	1,5 m	2,0 m
Na F	—	—	—	—	—	—
Na Cl	—	85	80	60	55	45
Na Br	—	—	50	55	50	35
Na J	—	—	—	—	—	—

2. Thallium in HF, HCl, HBr und HJ. Die freien Halogenwasserstoff-säuren zeigen ein ähnliches Verhalten wie ihre Na-Salze, insofern als es nur in HCl und in HBr zur Ausbildung von Deckschichten kommt. Ein Unterschied gegenüber den Salzen besteht darin, daß eine Tl-Anode in den freien Säuren höhere Funkenspannungen verlangt (Tabelle 2) und das Maximum dieser Funkenspannungen nach höheren Elektrolytkonzentrationen verschoben wird (Fig. 1). Dies kann jedoch nicht daran liegen, daß in den

Tabelle 2.
Abhangigkeit der Funkenspannung von der Konzentration des
Elektrolyten.

Säuren andere Verhältnisse als bei den Salzen vorliegen, indem bei diesen die kathodischen Produkte, z. B. NaOH bei NaCl, an die Anode gelangen könnten. Denn bei ruhendem Elektrolyten ist es der kathodisch gebildeten Lauge unmöglich gemacht, an die Anode zu gelangen.

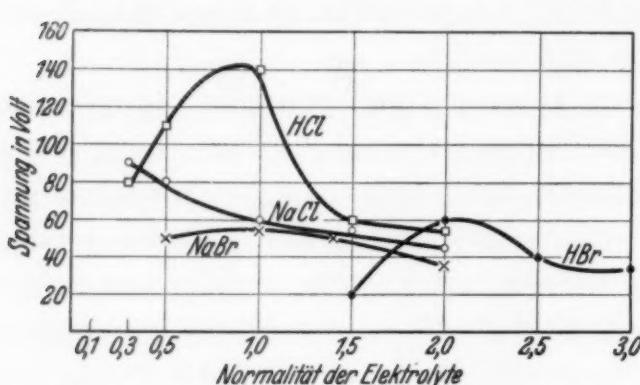


Fig. 1. Funkenspannung bei verschiedenen Elektrolyten in Abhängigkeit von ihrer Konzentration.
Anodische Polarisation des Tl in den Halogenwasserstoffsäuren bei steigender Polarisationsspannung. Eintritt einer Bedeckung nur in HCl und HBr, sowie in NaCl und NaBr. Verfolgung des Grenzstromverlaufs und Beobachtung der Funkenspannung. Abhängigkeit von Diffusionserscheinungen und dem Entladungspotential des Elektrolytanions. Einfluß von Fremdmetallen. Übereinstimmung mit den Ergebnissen von E. Müller und K. Schwabe.

Um festzustellen, ob hier Diffusionserscheinungen eine Rolle spielen, indem bei ruhendem Elektrolyten durch die schnelle Abwanderung der H-Ionen von der Tl-Anode der Widerstand des Elektrolyten steigt und damit die Funkenspannung heraufgesetzt wird, wurden Versuche mit rotierender Elektrode unternommen. Da sich dabei eine konstante Elektrolytkonzentration

einstellt, war anzunehmen, daß die Funkenspannungen in den Säuren sich den Salzen angleichen würden.

Tabelle 3 gibt Versuche in NaCl und HCl bei rotierender Tl-Anode wieder. Tatsächlich konnte z. B. in einer 0,5 n HCl-Lösung mit 80 Volt die gleiche Funkenspannung wie in einer 0,5 n NaCl-Lösung (bei ruhender Elektrode) erreicht werden; während allerdings in einer 0,5 n NaCl-Lösung die Spannung auf 105 Volt erhöht werden mußte, ehe es zur Anionenentladung kam. Hierbei muß aber berücksichtigt werden, daß im Falle der Salze nunmehr ein ungehinderter Verkehr zwischen den Elektroden stattfindet. In Tabelle 3 fällt der steile Anstieg des Grenzstromes mit steigender Anodenspannung auf.

Tabelle 3. Stromdichten nach je 20 Minuten bei rotierender Elektrode.

Angelegte Spannung in Volt	0,5 n HCl	0,5 n NaCl	Angelegte Spannung in Volt	0,5 n HCl	0,5 n NaCl
10	0,45	1,85	70	7,0	14
20	0,65	3,5	80	45,5	20
30	0,84	6,0	90		27
40	1,1	8,0	100		38
50	2,6	10,0	105		150
60	4,3	12,0			

3. *Thallium-Legierungen in NaCl.* Es wurde weiterhin das anodische Verhalten von Tl-Legierungen in einer 0,5- und 1,0 n NaCl-Lösung untersucht, um einen Einfluß der Fremdmetalle auf die Bildung einer sperrenden Schicht festzustellen.

Tabelle 4.
Funkenspannungen verschiedener Tl-Legierungen in NaCl.

Elektrolyt \ Anode	Tl (chem. rein)	Tl-Ag 1 %	Tl-Au 0,8 %	Tl-Hg
0,5 n Na Cl	80	70	—	80
1,0 n Na Cl	60	50	—	60

Wird Tl mit 1 % Silber legiert, einem Metall, das nach Güntherschulze¹⁾ ähnliche elektrolytische Ventilwirkungen zeigt, und anodisch beladen, so zeigt es auch jetzt noch die Erscheinung der Sperrwirkung, aber die Funkenspannung (s. Tabelle 4) wird um 10 Volt herabgesetzt. Auch bei einer Tl-Au-Legierung von 0,8 % Gold kam es zur Ausbildung einer die Anode bedeckenden Schicht und durch die Konzentrationspolarisation zu einem Abfall der Stromstärke, aber bei allen an die Zelle angelegten Spannungen war keine Gasentladung zu beobachten. Unter dem Mikroskop war die sperrende Schicht über und über mit feinen Poren durchsetzt.

Eine in einer Sublimatlösung mit Hg amalgamierte Tl-Elektrode verhielt sich wie eine reine Tl-Anode. Sie zeigte das gleiche passive Verhalten, obwohl man hier annehmen müßte, daß infolge der geringen Anzahl lösungsfähiger Stellen schon bei geringen Spannungen Cl-Entwicklung eintreten würde.

Besprechung der Versuchsergebnisse.

Das Verhalten des Tl, in HF und NaF, bei anodischer Beladung keine sperrende Schicht ausbilden zu können, erklärt sich aus seiner Eigenschaft, mit dem F-Ion leicht lösliche Salze zu bilden.

In den übrigen Halogenwasserstoffsäuren ist es aber nicht möglich, das Verhalten des Tl nach der Löslichkeit seiner Halogenide zu beurteilen, da gerade das Tl in HJ, trotz der Schwerlöslichkeit des TlJ, keine Deckschichten aufweisen kann, vielmehr ist hier ein Zusammenhang mit dem Entladungspotential der Säureanionen gegeben, indem vom J zum Cl bei steigendem Entladungspotential die Bildungsmöglichkeit von Sperrsichten größer wird und die Funkenspannungen beim Cl am höchsten liegen.

¹⁾ A. Güntherschulze, I. c.

Während also in HCl und HBr von gewissen Elektrolytkonzentrationen ab, bei einer Anfangsspannung von 10 Volt, gemäß der von E. Müller und K. Schwabe¹⁾ vertretenen Auffassung, nach Erreichen der Sättigung an dem anodisch gebildeten Salz dieses direkt in fester Form an dem Metall gebildet wird, ist in HJ schon vorher ein Potential erreicht, bei dem J₂-Entladung erfolgt.

Da das freie Jod im Elektrolyten nicht schnell genug in dem Maße beseitigt werden kann, wie es entsteht, ist es durch seine Konzentrationsanhäufung um die Anode die Ursache einer dauernd sinkenden Stromstärke. Der schließliche Stromanstieg erklärt sich durch die löslichkeitssteigernde Wirkung der J-Ionen, freies Jod zu binden. Diese Beobachtung ist also auch ein Beweis dafür, daß die Einstellung der Grenzstromstärke durch die Sättigungsschicht um die Anode mitbestimmt wird.

Wird für entsprechendes Rühren gesorgt, verhindert man also die Anhäufung der anodisch gebildeten Salze in der Nähe der Anode und damit die Entstehung einer Konzentrationspolarisation, so fällt das Potential stark ab und die Stromstärke steigt beträchtlich an. An der rotierenden Elektrode wird die Abdiffusion derart schnell vollzogen, daß die Sättigungskonzentration nur schwer erreicht werden kann, um den Voraussetzungen einer gesättigten Salzlösung zu entsprechen. Es werden also zum Eintritt des Sättigungspotentials Stromdichten benötigt, die bei steigender Polarisationsspannung den steilen Stromanstieg ergeben.

Ebenso wirkt eine Stromunterbrechung. Beim Wiederschließen wird eine höhere Stromstärke beobachtet, die aber bald durch die Einstellung der früheren Sättigungskonzentration auf den ursprünglichen Wert fällt. Daß trotz der Bewegung des Elektrolyten die Funkenspannung in NaCl so beträchtliche Werte annimmt, liegt, wie schon erwähnt, daran, daß nunmehr die kathodischen Produkte ungehindert an die Anode gelangen und zu einer Verstärkung der sperrenden Schicht beitragen.

Wie die weiteren Versuche mit Tl-Legierungen zeigen, ist die nach W. J. Müller²⁾ gegebene Vorstellung einer sekundär ausgeschiedenen Salzschicht wohl nicht anzunehmen, sondern eine nach der Auffassung von E. Müller durch direkte Überführung des Metalls in festes Salz völlig abgedeckte Elektrode. Nur so ist es möglich, daß die Ag-Atome der Metalloberfläche mit AgCl bedeckt werden und an diesem AgCl, welches ein höheres Leitvermögen als das TlCl aufweist, der frühere Funkendurchschlag erfolgt. Beim Au-Zusatz bilden die Au-Atome aktive Stellen, da Gold

¹⁾ E. Müller u. K. Schwabe, ZS. f. Elektrochem. **38**, 407, 1932. —
²⁾ W. J. Müller, ebenda **38**, 850, 1932.

leicht lösliche Salze bildet, und an diesen nicht abgedeckten Stellen erfolgt, da der Stromdurchgang auf diese wenigen Poren beschränkt bleibt, feine Gasentladung.

Folgerungen aus den Versuchsergebnissen.

Die Versuche ergaben, daß sich nur in HCl und HBr, ebenso wie in den wässrigen Lösungen ihrer Na-Salze, elektrolytische Ventilwirkung durch Deckschichten herstellen ließ. Dabei hing diese Sperrwirkung von dem Entladungspotential des Elektrolytanions und die Funkenspannung von der Art und Konzentration des Elektrolyten ab. Auch stimmten die Einstellung des Grenzstromes und seine Abhängigkeit von der Abdiffusion der anodisch gebildeten Salze, sowie die Feststellung der direkten Bildung der Sperrsicht durch Anioneneinbezug ohne primäre Aussendung von Tl-Ionen in die Lösung mit den Ergebnissen von E. Müller und K. Schwabe überein.

Thallium ist genau wie Silber und alle Metalle, die eine hinreichende Löslichkeit im Elektrolyten besitzen, nur in wenigen Lösungen befähigt, Deckschichten auszubilden. Dabei haben diese Deckschichten gegenüber den reinen Ventilmaller, die als Träger des Widerstandes hochisolierende Oxydschichten von außerordentlicher Durchschlagsfestigkeit besitzen, nur eine geringe Durchschlagsfestigkeit.

Ich möchte auch an dieser Stelle Herrn Privatdozent Dr. K. Schwabe für seine fördernde Mithilfe und Beratung meinen besten Dank aussprechen.

Einfluß von Belastungsgeschwindigkeit und Verdrehungsverformung auf die Zerreißfestigkeit von Glasstäben.

Von Gerhard Apelt in Halle a. d. S.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 7. August 1934.)

Es wird gezeigt, daß die erhebliche Abnahme der Zerreißfestigkeit von Glasstäben mit zunehmender Belastungsgeschwindigkeit für Zimmertemperatur ausschließlich auf eine Zunahme der „Spiegel“größen zurückzuführen ist. Plastische Verformung der Stäbe durch Verdrehung knapp unterhalb des Transformationspunktes ergibt keine sichere Beeinflussung der Zerreißfestigkeit in Zimmertemperatur.

§ 1. Aufgabe. Im Jahre 1899 hat Grenet bei Untersuchungen über die *Biegungsfestigkeit* von Glasstäben und -platten für verschieden lange Versuchsdauern eine bedeutende *Abnahme mit abnehmender Belastungsgeschwindigkeit* festgestellt¹⁾. Eigentliche *Ermüdungsversuche* an Gläsern wurden von mehreren Seiten ausgeführt, ergaben jedoch kein ganz einheitliches Resultat: Grenet fand einen ähnlichen Einfluß wie bei den erstgenannten Ergebnissen; die Schlagversuche von Welter zeigten keinen Ermüdungseffekt²⁾; die Dauerbelastungsversuche von Graf ergaben zwar eine Erniedrigung der Biegungsfestigkeit gegen den gewöhnlichen Versuch, für mehrstündige Belastungen jedoch keine zeitliche Abhängigkeit³⁾. Bei Grenet und K. H. H. Müller⁴⁾ fanden sich Andeutungen für einen Ermüdungseffekt in Zugversuch.

Die Aufgabe der nachstehenden Versuche bestand zunächst darin, den von Grenet gefundenen *Einfluß der Belastungsgeschwindigkeit im Zugversuch* zu überprüfen und aufzuklären. Für den Fall, daß es sich dabei um „Entfestigungs“erscheinungen handeln sollte, war es von Wichtigkeit, auch den Einfluß etwaiger „Verfestigungs“wirkungen kennenzulernen. Es wurden daher auch Zugversuche an Glasstäben angestellt, die vorher knapp unterhalb des Transformationspunktes eine bestimmte *plastische Verdrehungsverformung* erlitten hatten.

Zur Ausführung der Versuche dienten Glasstäbchen aus sogenanntem Thüringer Gerätglas der Firma Gundelach in Gehlberg, dessen Festigkeiteigenschaften von jenen der gleichbenannten Glassorte bei K. H. H. Müller⁴⁾

¹⁾ M. Grenet, Bull. Soc. d'Encouragement (5) **4**, 1899, Nr. 6, sowie bei H. Le Chatelier (deutsch von H. Finkelstein), Kieselsäure und Silikate, S. 247ff. Leipzig 1920. — ²⁾ G. Welter, ZS. d. Ver. d. Ing. **70**, 772, 1926. — ³⁾ O. Graf, Glastechn. Ber. **7**, 143, 1929/30; Die Dauerfestigkeit der Werkstoffe und der Konstruktionselemente, S. 129ff. Berlin, Springer, 1929. — ⁴⁾ K. H. H. Müller, ZS. f. Phys. **69**, 431, 1931, auf S. 439.

jedoch wesentlich verschieden waren¹⁾. Die nahezu kreisförmigen Stäbchenquerschnitte bewegten sich in einem Bereich von 1,14 bis 1,60 mm², um, wie die Nachprüfung bestätigte, eine Abhängigkeit der Zerreißfestigkeit vom Stäbchenquerschnitt auszuschalten. Die Stäbchen besaßen ihre natürliche Feuerpolitur und waren optisch spannungsfrei; für einen Teil der Verdrehungsversuche wurden auch Stäbchen benutzt, die eine vielstündige Wärmebehandlung knapp oberhalb der Transformationstemperatur erfahren hatten. Alle Zugversuche wurden mit der von K. H. H. Müller benutzten Zerreißapparatur ausgeführt, die eine erschütterungs- und knickfreie stetige Belastungssteigerung gewährleistete und für Versuche in flüssiger Luft eine geeignete Zusatzeinrichtung erhielt. Die Befestigung der zentrierten Glasstäbchen in den Metallfassungen des Zerreißapparates erfolgte mit Siegellack, für die Tieftemperaturversuche wurden die Stäbchen mittels angeschmolzener kugelförmiger Verdickungen in hinterdrehte Fassungen eingehängt.

§ 2. Einfluß der Belastungsgeschwindigkeit. Zur Bestimmung des Einflusses der Belastungsgeschwindigkeit auf die Zerreißfestigkeit konnte die erstere etwa im Verhältnis 1:1000 verändert werden; die Laststeigerung um ein Kilogramm erfolgte zwischen 0,95 sec und 16,5 min. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1.
Einfluß der Belastungsgeschwindigkeit auf die Zerreißfestigkeit von Glasstäben in Zimmertemperatur.

Reziproke Belastungsgeschwindigkeit in sec/kg	Stäbchenquerschnitt in mm ²	Zerreißfestigkeit Z in kg/mm ²	„Spiegelfreie“ Zerreißfestigkeit Z ₀ in kg/mm ²	Mittlere Spiegelfläche s in % des Stäbchenquerschnitts $\frac{s}{q} \cdot 100$	Anzahl der Versuche
0,95 ± 0,1	1,31 ± 0,15	13,1 ± 1,3	14,1 ± 1,2	6,8 (3,4 — 10,0)	14
1,8 ± 0,1	1,37 ± 0,08	12,0 ± 1,0	12,9 ± 0,9	7,1 (5,2 — 10,9)	8
6,5 ± 0,02	1,34 ± 0,25	11,5 ± 2,3	13,3 ± 1,7	14,5 (5,0 — 33,6)	19
150 ± 36	1,39 ± 0,09	8,3 ± 0,4	11,4 ± 0,8	27,2 (19,9 — 34,9)	5
306 ± 42	1,32 ± 0,14	7,9 ± 1,4	12,6 ± 1,7	34,6 (10,9 — 58,9)	10
480 ± 72	1,40 ± 0,16	7,9 ± 1,0	11,3 ± 1,1	27,9 (13,2 — 74,0)	13
660 ± 72	1,45 ± 0,53	7,5 ± 1,5	12,9 ± 2,0	38,2 (19,0 — 63,0)	5
990 ± 240	1,48 ± 0,19	7,6 ± 0,9	11,9 ± 0,6	44,7 (29,0 — 68,4)	4

Man sieht, daß die gewöhnliche Zerreißfestigkeit

$$Z = L/q \quad (1)$$

¹⁾ Vgl. dazu K. Mengelkoch, ZS. f. Phys. (im Erscheinen), wo die Temperaturabhängigkeit der Zerreißfestigkeit des Glases untersucht und sein Transformationspunkt zu 555° C bestimmt ist.

(L Zerreißlast, q Stäbchenquerschnitt) mit zunehmender Belastung geschwindigkeit stetig anwächst, womit zunächst das allgemeine Ergebnis der Grenetschen Biegungsversuche auch für den Zugversuch bestätigt erscheint. Darüber hinausgehend erkennt man, daß mit der Zerreißfestigkeit Z sich auch die mittlere Größe der auf die Querschnittseinheit bezogenen, als „Spiegel“ bezeichneten ebenflächigen Anteile s der Zerreißflächen ändert, wobei die mittlere Spiegelgröße bei Zunahme der Belastungsgeschwindigkeit abnimmt. Mit der Änderung der Spiegelgröße gleichlaufend

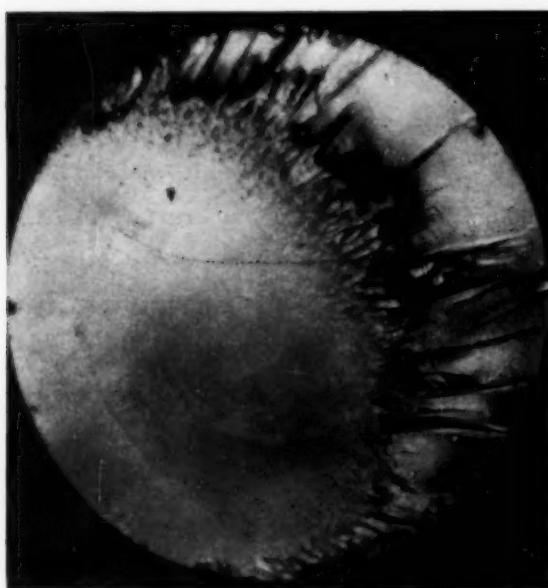


Fig. 1. Zerreißfläche eines in Zimmertemperatur langsam zerrissenen Glasstäbchens (40-fache Vergrößerung).

Belastungsgeschwindigkeit: 1 kg in 288 sec.



Fig. 2. Zerreißfläche eines in Zimmertemperatur rasch zerrissenen Glasstäbchens (40-fache Vergrößerung).

Belastungsgeschwindigkeit: 1 kg in 0,95 sec.

zeigt sich auch eine Veränderung im Aussehen des restlichen, gefurchten Reißquerschnittes, wie aus Fig. 1 und 2 zu entnehmen ist. Im Gegensatz zur Spiegelfläche, die stets genau senkrecht zur Zugrichtung liegt, ist die Furchungsfläche geneigt und gekrümmmt, ähnlich der Oberfläche eines Kegelstumpfes; die Steilheit der Furchungsfläche nimmt mit abnehmender Spiegelgröße zu¹⁾. Vereinzelt treten an Stelle der ebenen Spiegel *muschelig gekrümmte* Flächenstücke auf, sei es in der von den Spiegeln bevorzugten Rndlage (Fig. 3), sei es in Analogie zu „Innenspiegeln“²⁾ im Inneren des Reißquerschnittes (Fig. 4). Die mit muscheligen Bruchflächen gerissenen

¹⁾ Bei der Entstehung zweier gegenüberliegender Reißflächen dieser Art treten keilförmige Splitter auf, bezüglich derer auf die Untersuchung von K. Mengelkoch (a. a. O.) verwiesen werden darf. — ²⁾ K. H. H. Müller, a. a. O., § 4, Fig. 1 bis 4.

Stäbchen ergaben meist deutlich geringere Zerreißspannungen und wurden daher von den Mittelbildungen ausgeschlossen.

Wenn man die mittleren Zerreißfestigkeiten Z und die mittleren relativen Spiegelgrößen s/q als Funktion des Logarithmus der Belastungsgeschwindigkeit v (bzw. von $1/v$) aufträgt, so erhält man innerhalb des Versuchsbereiches und der Streuung der Versuchsergebnisse in beiden Fällen einen *geradlinigen Zusammenhang* (Fig. 5). Offensichtlich handelt es sich nur um Näherungsgesetze für große Z , bzw. mäßige relative Spiegelgrößen s/q :



Fig. 3. Zerreißfläche eines in Zimmertemperatur zerrissenen Glasstäbchens mit muschelig gekrümmten Teilen in Randlage (40-fache Vergrößerung).

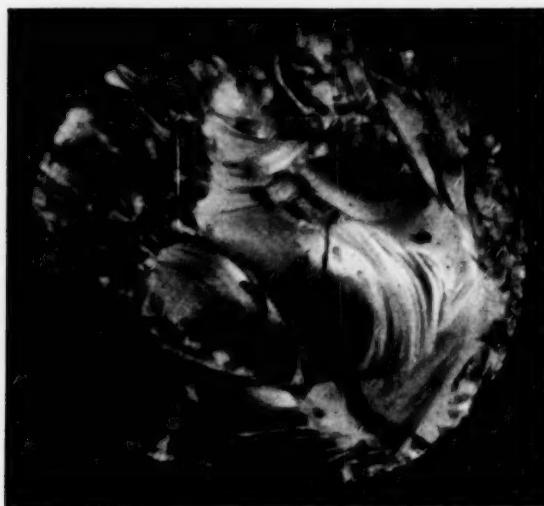


Fig. 4. Zerreißfläche eines in Zimmertemperatur schnell zerrissenen Glasstäbchens mit muschelig gekrümmten Teilen im Querschnittsinneren (40-fache Vergrößerung).

sie weisen darauf hin, daß zwischen Zerreißfestigkeit und relativer Spiegelgröße ein gesetzmäßiger Zusammenhang vorhanden ist.

Ordnet man demgemäß die Einzelergebnisse der Zerreißversuche nach den Spiegelgrößen, so ergeben sie *unabhängig von der jeweiligen Belastungsgeschwindigkeit* einen einheitlichen Zusammenhang (Fig. 6), dessen Mittelwertkurve als *empirische Materialkurve des Glases* für Zimmertemperatur anzusehen ist. Die gefundene Abhängigkeit der Zerreißfestigkeit Z von der Belastungsgeschwindigkeit beruht also nicht auf irgendeiner Art von „*Entfestigung*“, sondern darauf, daß bei den einzelnen Stufen der Belastungsgeschwindigkeit verschiedene Abschnitte der Materialkurve verwirklicht werden. Dieses Ergebnis spricht dafür, daß die eingangs erwähnten eigentlichen „*Ermüdungs*“erscheinungen der Gläser im wesentlichen gleichfalls auf Unterschiede in der Spiegelbildung zurückzuführen sind.

Um zu einem näheren Verständnis dieses Zusammenhangs zwischen gewöhnlicher Zerreißfestigkeit Z und Spiegelgröße s zu gelangen, schließen

wir uns der bei K. H. H. Müller ausgesprochenen Vermutung an, daß die Entstehung der ebenen Spiegelfläche einem langsam verlaufenden Vorstadium des eigentlichen Zerreißvorganges zuzuordnen ist. Dem Beginn

des eigentlichen Zerreißprozesses entspricht dann die auf den verminderen Querschnitt $q - s$ wirkende „wahre“ Zerreißspannung

$$Z_0 = \frac{L}{q - s},$$

sofern die Spannungsverteilung über diesen Querschnitt noch genügend gleichförmig ist, die Spiegelgröße also innerhalb gewisser Grenzen ($0,04 \leq s/q \leq 0,40$) verbleibt. Aus Tabelle 1 ist zu entnehmen, daß diese wahre Zerreißspannung für nicht allzu kleine Spiegelgrößen innerhalb des Schwankungsbereiches der Mittelwerte von der Belastungsgeschwindigkeit unabhängig ist. Diese „spiegelfreie“ Zerreißfestigkeit Z_0 („obere Zerreißgrenze“ bei K. H. H. Müller) kann demnach mit genügender Annäherung als

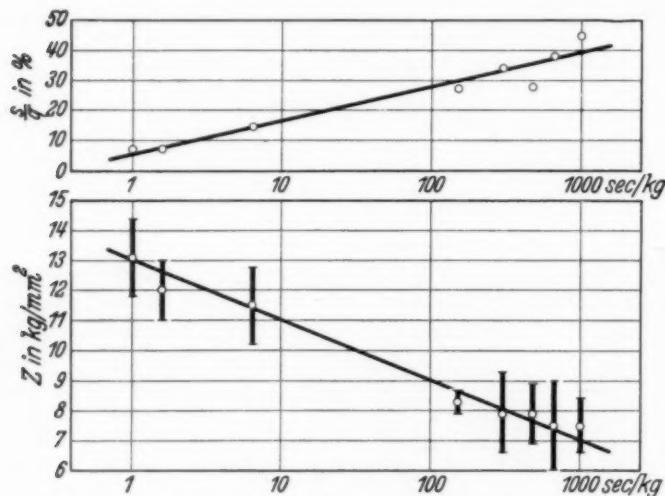


Fig. 5. Abhängigkeit der mittleren Zerreißfestigkeit und der mittleren relativen Spiegelgröße vom Logarithmus der reziproken Belastungsgeschwindigkeit von Glasstäbchen in Zimmertemperatur.

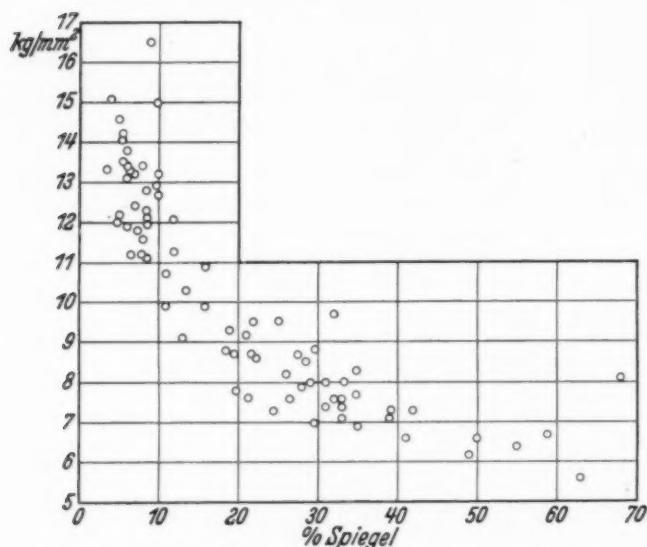


Fig. 6. Einzelwerte der Zerreißfestigkeit von Glasstäbchen verschiedenster Belastungsgeschwindigkeit in Zimmertemperatur in Abhängigkeit von den relativen Spiegelgrößen ihrer Zerreißflächen.

Materialkonstante des Glases für Zimmertemperatur betrachtet werden, auch wenn die Belastungsgeschwindigkeit im Verhältnis 1:1000 geändert wird. Die Abhängigkeit der gewöhnlichen Zerreißfestigkeit von der Belastungsgeschwindigkeit ist damit auf die Abhängigkeit der Spiegelgröße von der Belastungsgeschwindigkeit (Fig. 5) zurückgeführt. Zum Verständnis der letzteren ist es erforderlich, anzunehmen, daß entweder die zum Beginn

der Spiegelbildung erforderliche Spannung von der Belastungsgeschwindigkeit abhängt, oder, falls dies (wahrscheinlich) nicht zutrifft, daß die Vergrößerungsgeschwindigkeit der Spiegel durch zunehmende Belastungsgeschwindigkeit verkleinert wird oder von ihr *unabhängig* ist¹⁾.

Die Ausdehnung der vorstehenden Versuche auf die Siedetemperatur der flüssigen Luft ergab nahezu völlige Unabhängigkeit der Zerreißfestigkeit Z und der Spiegelgrößen s/q von der Belastungsgeschwindigkeit. Fast alle Spiegel s sind sehr klein, so daß die Berechnung einer „wahren“ Zerreißspannung Z_0 nach (2) hier nicht sinnvoll erscheint. Die Streuung der Einzelwerte von Z ist sehr groß, so daß von einer einheitlichen Mittelbildung abgesehen wurde und für jede Versuchsart drei Gruppenmittel berechnet sind (Tabelle 2).

Tabelle 2.

Einfluß der Belastungsgeschwindigkeit auf die Zerreißfestigkeit von Glasstäben in flüssiger Luft.

Reziproke Belastungs- geschwindigkeit in sec/kg	Stäbchen- querschnitt in mm ²	Zerreiß- festigkeit Z in kg/mm ²	Mittlere Spiegelfläche s in % des Stäbchenquerschnitts $\frac{s}{q} \cdot 100$	Anzahl der Ver- suche
0,7 ± 0,12	1,26 ± 0,10	25,2 ± 2,5	1,1 (0,8 — 2,6)	7
0,5 ± 0,04	1,26 ± 0,50	19,1 ± 1,5	3,4 (0,8 — 8,7)	4
0,6 ± 0,08	1,32 ± 0,12	14,4 ± 1,1	0,7 (0,3 — 1,5)	7
54,5 ± 8,9	1,27 ± 0,10	25,5 ± 2,9	1,1 (0,8 — 1,6)	3
55,7 ± 17,2	1,25 ± 0,04	19,4 ± 1,5	1,9 (0,7 — 3,6)	9
42,9 ± 4,0	1,33 ± 0,17	13,6 ± 2,4	13,8 (0,8 — 37,7)	5
312 ± 150	1,29 ± 0,04	23,0 ± 1,0	1,3 (0,8 — 1,6)	3
330 ± 78	1,35 ± 0,02	18,7 ± 2,4	1,3 (0,7 — 2,1)	5
259	1,28	13,7	8,6	1

Werden die Einzelwerte wiederum ohne Rücksicht auf die Belastungsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von den Spiegelgrößen aufgetragen, so zeigt sich wegen der großen Streuung der Versuchswerte kein deutlich einheitlicher Zusammenhang. Man kann versuchen, die sämtlich mit sehr kleinen Spiegeln verknüpften Zerreißfestigkeiten der höchsten Wertegruppe aus Tabelle 2 als Fortsetzung der Zimmertemperaturmaterialkurve des Glases (Fig. 6) aufzufassen; für größere Spiegel liegen die Tieftemperaturzerreißspannungen aber unzweifelhaft höher als die entsprechenden

¹⁾ Es ist beabsichtigt, auf die rechnerische Seite dieser Fragen an anderem Orte zurückzukommen.

Zimmertemperaturergebnisse, so daß eine reelle Zunahme der Zerreißfestigkeit des Glases mit abnehmender Temperatur vorzuliegen scheint.

§ 3. Einfluß plastischer Verdrehungsverformung. Da die Gläser auch im „spröden“ Zustande viskoses Fließen zulassen, ist es möglich, ihnen unterhalb des Transformationspunktes plastische Formänderungen zu erteilen. Um den Einfluß einer derartigen Vorbehandlung auf die Zerreißfestigkeit bestimmen zu können, wurde bei $490 \pm 10^{\circ}\text{C}$ eine plastische Verdrehung der Versuchsstäbchen vorgenommen. Die Verdrehung erfolgte in einem waagerechten elektrischen Ofen für je acht Probestäbchen gleichzeitig, deren äußere Klemmfassungen drehbar angeordnet und so untereinander gekoppelt waren, daß je vier Stäbchen dem Einfluß des gleichen Verdrehungsmomentes ausgesetzt wurden. Die Dauer der Verdrehungsversuche betrug 20 Stunden, die Verdrehungen selbst bewegten sich zwischen 10 und 140 Winkelgraden. Unterschiede zwischen verschieden stark verdrehten Probestäbchen waren *nicht* festzustellen, so daß im folgenden von einer Sonderung nach Verdrehungsbereichen abgesehen ist.

Gegen einen Vergleich zwischen den Zerreißfestigkeiten unverdrehter und verformter Stäbchen kann eingewendet werden, daß die letzteren zugleich mit der Verdrehung eine zusätzliche Wärmebehandlung erfahren hatten, die den ersteren fehlte. Es wurden daher auch Vergleichsversuche mit unverformten Stäbchen angestellt, denen im Verdrehungsofen die gleiche Wärmebehandlung zuteil geworden war, wie den verformten Stäbchen. Ferner wurden Verdrehungs- und Vergleichsversuche mit besonders entspannten („getemperten“) Stäbchen angestellt, die mehrere Stunden oberhalb des Transformationspunktes erhitzt und dann langsam abgekühlt wurden. Die Ergebnisse aller dieser Versuche sind in Tabelle 3 mitgeteilt.

Wie man sieht, bewirkt das Temperiern des Glases eine deutliche Erhöhung seiner Zerreißfestigkeit, wobei gleichzeitig eine geringe Herabsetzung der mittleren Spiegelgrößen angedeutet ist¹⁾, die am ungetemperten Glase auch bereits durch Wärmebehandlung unterhalb des Transformationspunktes hervorgerufen wird. Davon abgesehen, ergeben die Versuchsreihen an ungetempertem, sowie an getempertem Glasmaterial, untereinander verglichen, keine sicheren Verschiedenheiten. Die plastische Verdrehungsverformung scheint beim ungetemperten, vielleicht auch beim getemperten Glase eine geringe Festigkeitszunahme zu bewirken, die indes durch die außerordentlich große Streuung der Versuchsergebnisse fraglich

¹⁾ Vgl. auch K. H. H. Müller, a. a. O., § 6 und 4.

bleibt; ebenso ist keine sichere Beeinflussung der Spiegelbildung festzustellen. Endgültige Aussagen über das Bestehen eines Verformungseinflusses auf die Zerreißeigenschaften dürften nur von Versuchen an einem Glasmaterial mit wesentlich schärfer definierten Festigkeitsziffern zu erhoffen sein.

Tabelle 3.

Einfluß plastischer Verdrehungsverformung bei $490 \pm 10^\circ\text{C}$ auf die Zerreißeigenschaften ungetempelter und getempelter Glasstäbchen in Zimmertemperatur.

Vorbehandlung der Versuchsstäbchen	Stäbchen- querschnitt in mm^2	Gewöhnliche Zerreiße- festigkeit Z in kg/mm^2	"Spiegel- freie" Zer- reißeigenschaft Z_0 in kg/mm^2	Mittlere Spiegelfläche in % des Stäbchenquerschnitts	An- zahl der Ver- suche
<i>Ungetempert</i>					
unverformt	$1,30 \pm 0,15$	$11,2 \pm 1,7$	$12,9 \pm 1,5$	13,4 (4,5 — 35,9)	31
unverformt					
20 Std. bei 490°	$1,30 \pm 0,15$	$11,7 \pm 2,8$	$13,0 \pm 2,0$	8,6 (0,7 — 42,8)	50
verformt					
20 Std. bei 490°	$1,35 \pm 0,18$	$12,2 \pm 2,5$	$13,7 \pm 2,3$	9,5 (1,2 — 44,5)	91
<i>Getempert</i>					
unverformt	$1,17 \pm 0,05$	$13,4 \pm 2,7$	$14,4 \pm 2,3$	8,0 (0,4 — 24,6)	17
unverformt					
20 Std. bei 490°	$1,43 \pm 0,21$	$13,9 \pm 3,2$	$14,3 \pm 3,0$	6,6 (0,3 — 29,9)	37
verformt					
20 Std. bei 490°	$1,43 \pm 0,13$	$13,7 \pm 3,2$	$14,9 \pm 2,6$	9,3 (0,7 — 43,0)	51

§ 4. Zusammenfassung. Durch Versuche an einem Thüringer Geräteglas wird in der vorliegenden Arbeit festgestellt, daß die Zerreißeigenschaft mit zunehmender Belastungsgeschwindigkeit ansteigt. Als wesentliche Ursache davon ergibt sich eine Abnahme der Größe des spiegelnden Anteils der Zerreißeigenschaft mit steigender Belastungsgeschwindigkeit — somit kein „Verfestigungs“effekt von der Art, wie er die (Hochtemperatur-) Verformung kristallisierter Stoffe kennzeichnet. Auch durch plastische Verdrehungsverformung des Glases unterhalb seiner Transformations temperatur konnte kein derartiger Verfestigungseffekt erhalten werden; das verformte Glas ergab innerhalb der beträchtlichen Streuung der Versuchsergebnisse keine sichere Zunahme seiner Zerreißeigenschaft.

Die vorliegende Untersuchung wurde von Herrn Prof. A. Smekal angeregt.

Halle (Saale), Institut für theoretische Physik, Juli 1934.

Zerreißfestigkeit plastisch verformter Glasstäbe.

Von **Gerhard Thierbach** in Halle a. d. S.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 7. August 1934.)

Die plastische Verdrehungsverformung von Bleiglasstäbchen führt zu keiner sicheren Beeinflussung ihrer Zerreißfestigkeit, bewirkt jedoch eine deutliche Herabsetzung der mittleren Größe des spiegelnden Anteils der Zerreißfläche.

§ 1. Aufgabe und Versuchsmaterial. In der vorangehenden Arbeit von Apelt wurde der Einfluß einer plastischen Verdrehungsverformung auf die Zerreißfestigkeit von Glasstäben untersucht, ohne einen sicheren Verfestigungseffekt nachweisen zu können. Wegen der grundsätzlichen Wichtigkeit einer eindeutigen Feststellung über das Bestehen von *Verfestigungs- oder Entfestigungserscheinungen an nichtkristallinem Material* war es die Aufgabe der nachfolgenden Untersuchung, diese Frage an einem besonders ausgewählten Glase zur Entscheidung zu bringen.

Um die Versuche in einen bequemen Temperaturbereich zu verlegen, wurde ein Bleiglas mit einem Transformationspunkt bei 425°C benutzt — 130° niedriger als die Transformationstemperatur des von Apelt untersuchten Thüringer Geräteglases. Das Versuchsmaterial wurde freundlicherweise von der Firma Osram in Gestalt von maschinell gezogenen Stäbchen mit Querschnitten zwischen 1 und 2 mm^2 zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen. Die Stäbchen behielten ihre Feuerpolitur, wurden 10 Stunden lang 10 bis 15° oberhalb des Transformationspunktes getempert und sehr langsam abgekühlt; optisch waren hierauf keine Spannungen mehr feststellbar.

Die Ausführung der Zerreiß- und Verdrehungsversuche erfolgte in der gleichen Art, wie bei K. H. H. Müller¹⁾ und G. Apelt²⁾ näher beschrieben ist. Die Befestigung der Stäbchen in den Fassungen der Versuchssapparatur erfolgte in allen Fällen mittels angeschmolzener kugelförmiger Verdickungen.

§ 2. Beschaffenheit der Reißflächen. Wie bei den früheren Versuchsergebnissen ist die Zerreißfestigkeit mit der Beschaffenheit der Reißfläche veränderlich. Die ebene glänzende Fläche des „Spiegels“ steht in allen Fällen senkrecht zur Zugrichtung (Fig. 1 bis 4). Der restliche, gefurchte Teil der Reißfläche fällt vom Spiegel nach allen Seiten gleichmäßig ab;

¹⁾ K. H. H. Müller, ZS. f. Phys. **69**, 431, 1931. — ²⁾ G. Apelt, ebenda **91**, 336, 1934.

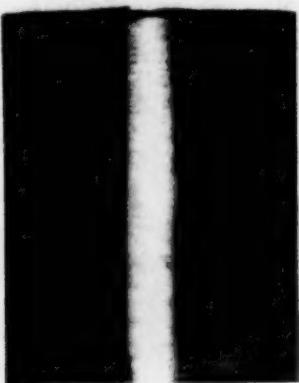


Fig. 1. Reißquerschnitt mit großem Doppelspiegel (28- bzw. 19 fache Vergrößerung).

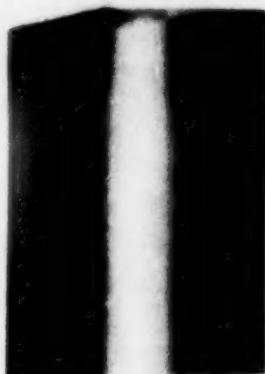
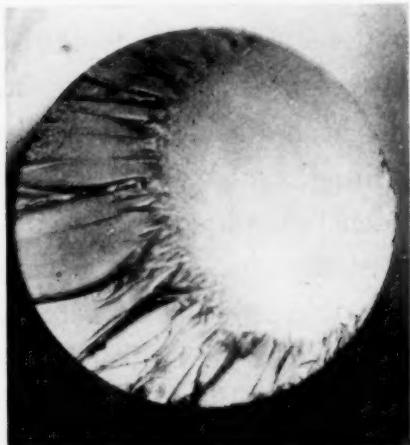


Fig. 2. Reißfläche mit großem Spiegel und gleichmäßig schwach geneigter Furchungsfläche (26- bzw. 18 fache Vergrößerung).



Fig. 3. Reißfläche mit kleinem Spiegel und gleichmäßig steil abfallender Furchungsfläche (28- bzw. 19 fache Vergrößerung).

der Neigungswinkel nimmt mit kleiner werdender Spiegelfläche zu (Fig. 1 bis 3). Im Beispiel der Fig. 1 ist nahezu die ganze Reißfläche spiegelnd und liegt senkrecht zur Zugrichtung; die genauere Betrachtung ergibt, daß hier *zwei* Spiegel vorliegen, die auffallenderweise *in der gleichen Ebene* verlaufen. Im Falle großer Einzelspiegel ist die Furchungsfläche einheitlich und durch große Furchungsweite gekennzeichnet (Fig. 2).

Bei kleinen Spiegeln ist die Furchungsfläche, gleichlaufend mit der Spiegelbegrenzung, mehrfach unterteilt (Fig. 3), wobei den verschiedenen Furchungszonen verschiedene Neigungswinkel entsprechen können (Fig. 4). Die beschriebenen Erscheinungen sind unabhängig davon, ob vor dem Zerreissen plastische Verformung stattgefunden hat oder nicht.

Die Beobachtung der Reißflächen im durchfallenden Lichte (Fig. 1 bis 3) läßt — besonders deutlich in den Spiegelflächen — eine „Ring“-

struktur erkennen. Fig. 5a zeigt diese Struktur an einem nach Anritzen gebrochenen Stabe mit spiegelndem Gesamtquerschnitt; durch Abätzen der äußeren Schichten wurden die Abmessungen der „Ringe“ nicht beeinflußt,

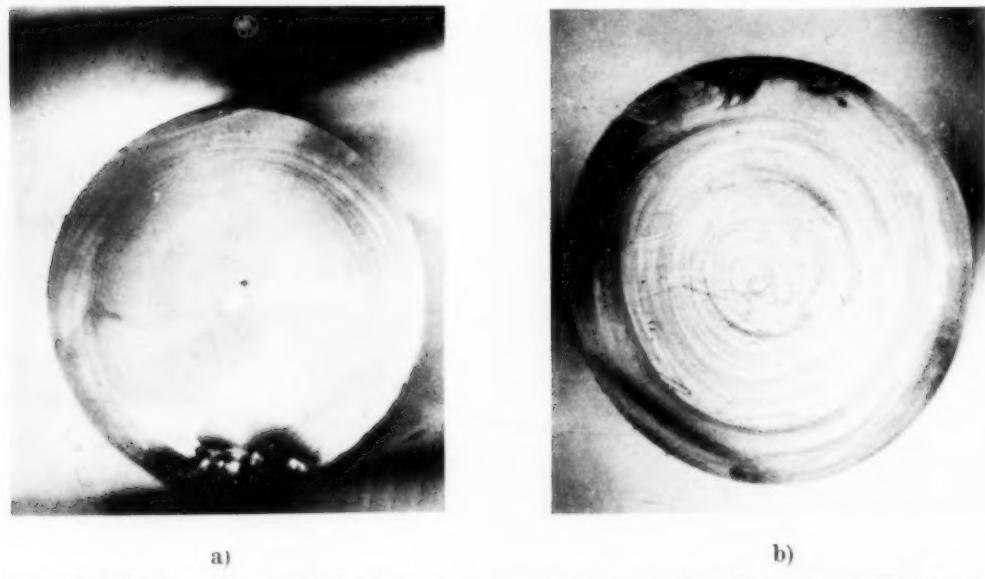


Fig. 4. Reißfläche mit kleinem Spiegel und verschieden steil abfallenden Furchungszonen. (20 fache Vergrößerung.)

so daß reelle Verschiedenheiten der Glasbeschaffenheit vorliegen. Fig. 5b bestätigt dies an einem handgezogenen Bleiglas anderer Zusammensetzung.

Beim Zerbrechen wird die zylindrische Schichtstruktur unmittelbar an der treppenförmigen Bruchfläche eines stehengebliebenen Randstückes sichtbar (Fig. 6). Es handelt sich offenbar um Schichten, die bei der Herstellung der Stäbe vorübergehend an der Oberfläche lagen, Feuerpolitur annahmen und von frischer Glasmasse umhüllt wurden.

§ 3. Zerreiβfestigkeit unverformter Glasstäbe.

Sämtliche Zerreißversuche der vorliegenden Arbeit (§ 3, 4) wurden in Zimmertemperatur ausgeführt. Die bei unverformten Glasstäbchen auftretenden Spiegelgrößen schwankten zwischen 2,8 und 68% des Stäbchenquerschnitts, für die Mehrzahl der Versuche (27 von 32) zwischen 4 und 40%, mit einem Mittelwert von 14%. Die mittlere Rißeigung betrug $14^\circ 30'$. Zur Ausschaltung des Spiegeleneinflusses wurden nach der von K. H. H. Müller benutzten Beziehung

$$Z_0 = \frac{L}{q - s} \quad (1)$$

(L Last, q Stäbchenquerschnitt, s Spiegelfläche) für Spiegel zwischen 4 und 40% die „spiegelfreien“ Zerreißfestigkeiten Z_0 berechnet, mit dem Mittelwert $Z_0 = 9,19 \pm 0,79 \text{ kg/mm}^2$.

§ 4. Zerreißfestigkeit plastisch verdrehter Glasstäbe. Zur Bestimmung des Einflusses der plastischen Verdrehung wurden zwei Versuchsreihen ausgeführt, die eine nahe dem Transformationspunkt bei $410 \pm 8^\circ$, die zweite bei $292 \pm 9,5^\circ$. Bei der höheren Temperaturstufe wurde das Verdrehungsmoment zu $3,25 \text{ cm} \cdot \text{kg}$, bei der niedrigeren zu $4,50 \text{ cm} \cdot \text{kg}$ gewählt. Im ersten Falle wurde eine Gesamtverdrehung von 12° benutzt, die bereits nach 5 Minuten eingetreten war; bei der niedrigeren Versuchstemperatur mußte auf 5° heruntergegangen werden, weil dies schon eine Verdrehungsdauer von 100 Stunden benötigte. Die an den so vorbehandelten Stäbchen erhaltenen Zerreißdaten sind den in § 3 besprochenen der unverformten Stäbchen in der nachfolgenden Tabelle gegenübergestellt.

Die „spiegelfreie“ Zerreißfestigkeit Z_0 zeigt einen geringfügigen Anstieg mit zunehmender Verdrehungsverformung, der indes noch bei weitem innerhalb der Streuung der Einzelwerte gelegen ist und daher nicht als ein sicherer Verfestigungseffekt angesprochen werden kann. Dagegen sieht man, daß die mittlere Spiegelgröße durch die plastische Verformung



Fig. 6. Treppenförmige Bruchfläche des maschinell gezogenen Bleiglasses (8 fache Vergrößerung).

deutlich herabgesetzt wird und dementsprechend die mittlere Rißneigung ansteigt¹⁾.

Tabelle 1.

Zerreißfestigkeit unverdrehter und plastisch verdrehter
spannungsfreier Bleiglasstäbchen in Zimmertemperatur.

Temperatur der plastischen Verdrehung in Centi- graden	Verdrehungs- winkel auf 6 cm Stäbchenlänge	Spiegelfreie Zerreißfestigkeit Z_0 in kg/mm^2 ($4 \leq 100 s/q \leq 40$)	Anzahl der ge- mittel- ten Ver- suche	Mittlere Spiegelfläche s/q aus sämt- lichen ein- wandfreien Versuchen in %	Anzahl dieser Ver- suche	Mittlerer Neigungs- winkel der Furchungs- fläche
unverdreht	0°	9,19 ± 0,79	25	14,0 ± 11,3	29	14° 30'
292° ± 9,5°	5° in 100 Std.	9,45 ± 0,93	35	8,9 ± 5,1	37	16° 40'
410° ± 8°	12° in 5 Min.	9,69 ± 0,97	43	8,8 ± 5,8	48	16° 30'

Zur Herabsetzung der bedeutenden Streuung der Zerreißwerte wurden auf Grund der genauen Temperaturverteilung im Verdrehungsofen diejenigen Stäbchen zusammengefaßt, die unter genau übereinstimmenden mechanischen und thermischen Bedingungen verformt worden waren. Es zeigte sich jedoch, daß dadurch keine weitergehende Einsicht zu erzielen war und daß die Verschiedenheiten der Einzelwerte in vollem Umfange als Materialeigenschaft hinzunehmen sind. Auch die wenigen zur Berechnung von Z_0 ungeeigneten Versuche mit sehr kleinen oder mit großen Spiegeln ergaben keine systematischen Unterschiede zwischen den drei Versuchsreihen.

§ 5. Zusammenfassung. Die plastische Verdrehungsverformung des untersuchten Bleiglasses innerhalb seines Sprödigkeitsbereichs ergab keinen außerhalb der natürlichen Streuung des Versuchsmaterials gelegenen Verfestigungseffekt seiner Zerreißfestigkeit. Andererseits bestehen durchaus Anzeichen dafür, daß die Festigkeitseigenschaften des Glases durch plastische Verformung beeinflußt werden, was vor allem in einer deutlichen Herabsetzung der mittleren Spiegelgröße zum Ausdruck kommt.

Die vorstehende Arbeit wurde von Herrn Prof. A. Smekal angeregt.

Halle (Saale), Institut für theoretische Physik, Juli 1934.

¹⁾ Die entsprechenden Versuchsergebnisse von G. Apelt, a. a. O., finden sich in der vierten und sechsten Zeile der dortigen Tabelle 3; sie zeigen eine geringere Zunahme von Z_0 innerhalb erheblich größerer Streuungen und keine Verschiedenheit der relativen Spiegelgrößen.

Die Eigenschaften der reellen Gase auf Grund der thermodynamischen Zustandsgleichung.

I. Der Joule-Thomson-Effekt des Heliums in Abhängigkeit vom Druck und von der Temperatur.

Von Witold Jacyna (Jacyno) in Leningrad.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Juli 1934.)

Es wird auf Grund der vereinfachten Form der thermodynamischen Zustandsgleichung

$$vp = R\psi - ap \left\{ 10\psi_0 - t \left(1 - 11e^{b\sqrt[4]{p}\psi} \right) \right\}$$

im Gebiet von -150 bis 500°C und 0 bis 100 kg/cm^2 die Abhängigkeit des Joule-Thomson-Effektes (JTE.) vom Druck und von der Temperatur berechnet und tabellarisch bzw. graphisch dargestellt. Dabei ist auch eine Erklärung des negativen Resultats der von Roebrick und Osterberg durchgeföhrten experimentellen Untersuchungen über die Druckabhängigkeit des JTE. bei He gefunden.

Wir haben infolge der Bearbeitung des Versuchsmaterials im Lichte der von uns entwickelten Theorie¹⁾ die thermodynamische Zustandsgleichung

$$vp = R\psi + pf \left\{ \frac{B}{\psi - \psi_\pi}, e^{-\frac{p_\pi}{p}} (p^c x - n^c \psi^c e^{-cm\psi})^r \right\} \quad (1)$$

erhalten, wobei ψ , p bzw. ψ_π , p_π die absolute thermodynamische Temperatur (Kelvin-Skala) und den Druck bzw. die entsprechenden Größen des permanenten Gleichgewichts bezeichnen, $\frac{B}{\psi - \psi_\pi}$ im allgemeinen eine hyperbolisch-quadratische Form (mit der Asymptote $\psi = \psi_\pi$) hat, r eine ungerade Zahl ist und in der „Basisfunktion“

$$p^x - n \psi e^{-m\psi}, \quad (2)$$

deren Nullwerte (bzw. Lösungen) das Boyle-Gebiet umfassen, C bzw. x eine ganze Zahl bzw. einen einfachen echten Bruch bedeuten.

Insbesondere folgt für Helium bei nicht zu niedrigen Temperaturen (also für kleine ψ_π/ψ , p_π/p und $n \psi e^{-m\psi}$) aus (1) die den Rechnungsoperationen bequem zugängliche Form

$$vp = R\psi - ap \left\{ 10\psi_0 - t \left(1 - 11e^{b\sqrt[4]{p}\psi} \right) \right\} \quad (3)$$

¹⁾ W. Jacyna, S. Derewjankin, A. Obnorsky u. T. Parfentjew, ZS. f. Phys. **90**, 331, 1934; W. Jacyna, Acta Phys. Polonica **2**, 419, 1934; u. a. (im Druck).

mit folgenden Werten der dabei auftretenden Konstanten:

$$R = 211,82 \left(\frac{\text{m kg}}{^{\circ}\text{C}}/\text{kg} \right), \quad a = -0,051085 \left(\frac{\text{m}^3}{\text{kg}}/{}^{\circ}\text{C} \right), \quad \psi_0 = 273,22 \text{ (abs.)}$$

und $b = -0,000685 \left({}^{\circ}\text{abs.}^{-1} (\text{kg/m}^2)^{-1/4} \right)$.

Die Gleichung (3) lässt die Volumenenergie $v p^1$) sowie auch die Abhängigkeit des Joule-Thomson-Effektes μ_J vom Druck und von der Temperatur richtig wiedergeben. Es ist nämlich

$$v = \frac{R \psi}{p} - a \left\{ 10 \psi_0 - t (1 - 11 e^\eta) \right\}; \quad (4)$$

weiter aus (4) bei konstantem Druck

$$\left(\frac{\partial v}{\partial \psi} \right)_p = \frac{R}{p} + a \left\{ 1 - 11 \left[1 + t \left(\frac{\partial \eta}{\partial \psi} \right)_p \right] e^\eta \right\} \quad (5)$$

und somit

$$\left(\frac{\partial t}{\partial p} \right)_J = \mu_J = \frac{A}{C_p} \left[\psi \left(\frac{\partial v}{\partial \psi} \right)_p - v \right] = \frac{11 A a \psi_0}{C_p} \left\{ 1 - \left(1 + \eta \frac{t}{\psi_0} \right) e^\eta \right\}, \quad (6)$$

wobei $\eta = b \sqrt[4]{p} \psi$ bezeichnet. Mißt man, wie üblich, den JTE. μ_J in $({}^{\circ}\text{C}/\text{Atm})$, so folgt aus (6)

$$(\mu_J C_p)_{\text{Atm.}} = 11 \frac{p_0}{H} A a \psi_0 \left\{ 1 - \left(1 + \eta \frac{t}{\psi_0} \right) e^\eta \right\} \text{ (cal./Atm.)}, \quad (7)$$

wo $p_0/H = 10333 \left(\frac{\text{kg/m}^2}{\text{Atm.}} \right)$ ist und $A = \frac{1}{427}$ (cal/m kg) das mechanische Wärmeäquivalent bedeutet.

Auf Grund der ausgezeichneten Messungen von Scheel und Heuse²⁾ haben wir hier mit der für uns hinreichenden Strenge die spezifische Wärme C_p im untersuchten Zustandsgebiet als konstant betrachtet. Setzen wir danach angenähert

$$C_p \approx 1,25 \frac{\text{k cal.}}{^{\circ}\text{C}}/\text{kg},$$

so finden wir in der Tabelle 1, welche die $\mu_J C_p$ -Werte enthält, die um den Faktor 1,25 vergrößerten JTE.-Werte.

Tabelle 1. Die $\mu_J C_p$ -Werte (k cal/Atm) auf Grund der Gleichung (7).

$t \text{ } {}^{\circ}\text{C}$	-150	-100	-50	0
$p \text{ kg/m}^2$				
0	0	0	0	0
10^{-4}	-0,00008	-0,0004	-0,0008	-0,0015
1	-0,0031	-0,0060	-0,0091	-0,0135
10^3	-0,0170	-0,0290	-0,0410	-0,0513
10^4	-0,0300	-0,0440	-0,0570	-0,0660
10^5	-0,0475	-0,0617	-0,0711	-0,0761
10^6	-0,0654	-0,0744	-0,0778	-0,0787

1) W. Jacyna, S. Derewjankin, A. Obnorsky u. T. Parfentjew (im Druck).

2) K. Scheel u. W. Heuse, Ann. d. Phys. **37**, 79, 1912; **40**, 473, 1913.

$t^{\circ}\text{C}$	100	200	300	400	500
$p \text{ kg/m}^2$					
0	0	0	0	0	0
10^{-4}	-0,0026	-0,0044	-0,0063	-0,0087	-0,0114 ₆
1	-0,0234	-0,0354	-0,0486	-0,0628	-0,0775
10^3	-0,0710	-0,0830	-0,0916	-0,0956	-0,0980
10^4	-0,0790	-0,0835	-0,0845	-0,0835	-0,0818
10^5	-0,0795	-0,0797	-0,0794	-0,0793	-0,0792
10^6	-0,0790	-0,0790	-0,0789	-0,0789	-0,0789

Die beiden Reihen von Extremzuständen lassen sich aus der Gleichung (7) unter der Bedingung

$$t = -\frac{2}{b\sqrt{p}} \quad (\text{für die JTE.-Isobare}) \quad (8)$$

bzw.

$$p = \left(-\frac{1}{b t}\right)^4 \quad (\text{für die JTE.-Isotherme}) \quad (9)$$

berechnen, deren Anwendungsgebiete in den Tabellen 2 und 3 enthalten sind. Diese Extremzustände fallen aber mit den bekannten Inversionspunkten zweiter Ordnung¹⁾, die durch die Gleichungen

$$\left(\frac{\partial \mu_J}{\partial \psi}\right)_p = 0 \quad \text{bzw.} \quad \left(\frac{\partial \mu_J}{\partial p}\right)_\psi = 0$$

bestimmbar sind, nur annähernd zusammen, weil die Extrembedingungen (8) bzw. (9) auf Grund der Gleichungen

$$\left(\frac{\partial (\mu_J C_p)}{\partial \psi}\right)_p = 0 \quad \text{bzw.} \quad \left(\frac{\partial (\mu_J C_p)}{\partial p}\right)_\psi = 0$$

erhalten sind; demgegenüber ist im allgemeinen $\left(\frac{\partial C_p}{\partial \psi}\right)_p \neq 0$ wie auch $\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_\psi \neq 0$.

Tabelle 2. Die Extremwerte von $\mu_J C_p$ auf den JTE.-Isobaren.

$p \text{ kg/m}^2$	10^{-4}	1	10^3	10^4	10^5	10^6
$t^{\circ}\text{C}$	-	-	(530)	292	164	92,4
$\mu_J C_p \text{ k cal/Atm.}$	-	-	(-0,947)	-0,0845	-0,0799	-0,0790

¹⁾ L. Schames, ZS. f. Phys. **57**, 808, 1929; siehe auch W. Jacyna, ebenda **49**, 270; **51**, 292, 1928.

Tabelle 3. Die Extremzustände auf den JTE.-Isothermen.

$t^{\circ}\text{C}$	0	100	200	300	400	500
$p \text{ kg/m}^2$	(∞)	38 500	2840	560	180	69

Die JTE.-Isobaren und JTE.-Isothermen sind auch graphisch maßstäblich in den Fig. 1 bzw. 2 dargestellt und lassen die von Roebuck

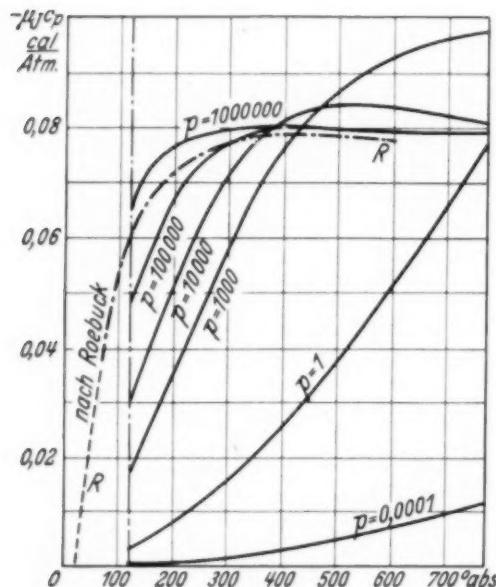


Fig. 1. Die $\mu_J C_p$ - bzw. angenähert die Isobaren des Joule-Thomson-Effektes für He auf Grund der Gleichung (7). Der allgemeine Charakter der Abhängigkeit des JTE. von der Temperatur gemäß den Versuchen von Roebuck und Osterberg im Hochdruckgebiet (Linie $R-R$).

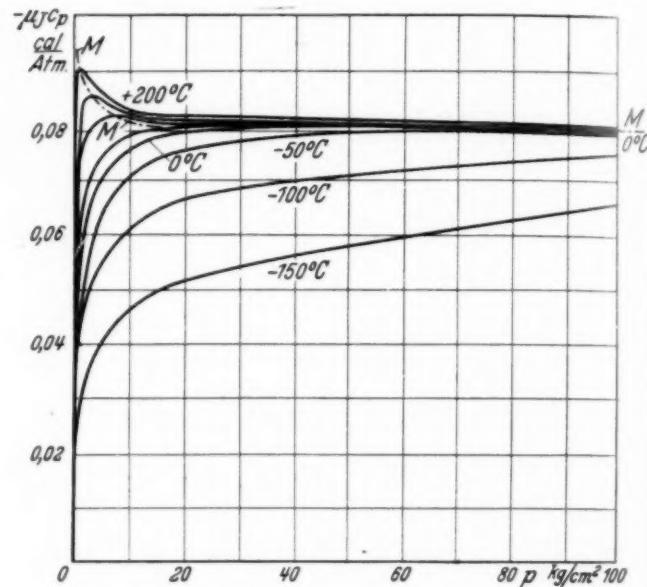


Fig. 2. Die $\mu_J C_p$ - bzw. angenähert die Isothermen des Joule-Thomson-Effektes für He mit den Inversionspunkten zweiter Ordnung auf Grund der Zustandsgleichung (7). Linie $M-M-M$, Ort der Maxima (angenähert die Inversionspunkte zweiter Ordnung).

und Osterberg¹⁾ experimentell erhaltenen Resultate: 1. die bei nicht zu niedrigen Drucken und Temperaturen beobachtete Unabhängigkeit des JTE. von t und 2. die scheinbare Unabhängigkeit des JTE. vom Druck, leicht erklären. Letzteres ist besonders aus der Fig. 1 ersichtlich, wobei das Gebiet der Roebuckschen Versuche mit Hilfe der punktierten Linie $R-R$ gekennzeichnet ist.

Es findet nämlich im gewöhnlichen Temperaturgebiet eine merkliche Abhängigkeit μ_J von p nur bei äußerst niedrigen, bei dem Joule-Thomson-Experiment schwer zugänglichen Drucken statt.

Leningrad, Juli 1934.

¹⁾ J. R. Roebuck u. H. Osterberg, Phys. Rev. **43**, 60, 1933.

**Bemerkung über die Gültigkeitsgrenzen des Theorems
der präliminaren Auswahl der willkürlichen Funktionen
in der thermodynamischen Zustandsgleichung.**

Von **Witold Jacyna** (Jacyno) in Leningrad.

(Eingegangen am 11. August 1934.)

Kürzlich hat mich Herr Professor Dr. B. M. Kojałowitsch in Leningrad freundlich darauf aufmerksam gemacht, daß der in dieser Zeitschrift abgedruckte Beweis meines Theorems¹⁾ vollständig ist, aber nur unter der Bedingung, daß die Temperatur ψ unendlich sein kann.

Vor allem ist diese Bemerkung insofern interessant, als sie dem seinerzeit von Kohlrausch bei der Aufstellung des zweiten Hauptsatzes erhobenen Einwand²⁾ analog ist. In bezug auf mein Theorem erscheint der von Herrn Kojałowitsch betonte Umstand durchaus wichtig, weil damit die Bedeutung dieses Theorems noch von einer neuen Seite erklärt und geprüft werden kann. In der Tat: es sei ψ_{\max} der obere Grenzwert der in unserer Natur realisierbaren Temperaturen; dann erhält das oben erwähnte Theorem auch in dem Fall die frühere Bedeutung eines Kriteriums der physikalischen Realität³⁾, weil die Zustände im Gebiet $\psi > \psi_{\max}$ definitionsgemäß nicht existenzfähig sind.

Leningrad, August 1934.

¹⁾ W. Jacyna, S. Derewiakin, A. Obnorsky u. T. Parfentjew, ZS. f. Phys. **90**, 331, 1934, erstes Theorem, § 1. — ²⁾ Vgl. z. B. R. Clausius, Die mechanische Wärmetheorie. Braunschweig 1887. Polemik am Ende des Buches; auch F. Kohlrausch, Pogg. Ann. **156**, 615, 1875. — ³⁾ W. Jacyna, Phys. ZS. **26**, 622, 1925, besonders ZS. f. Phys. **37**, 304, 1926.

Beitrag zur Erforschung der Bandenfluoreszenz des Cadmiumdampfes.

Von Janina Świętosławska in Warschau.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 26. Juli 1934.)

Es wurde die Van der Lingensche Fluktuationsbande im Fluoreszenzspektrum des Cadmiumdampfes in Abhängigkeit von der Anregungsart untersucht. Durch Vergleich der bei demselben Druck des gesättigten Cadmiumdampfes und bei verschiedener Anregungsstrahlung entstehenden Spektren wurde die Veränderlichkeit des Verwaschungsgrades, der Lage der Maxima und der langwellige Grenze der Bande in Abhängigkeit von der Anregungsart festgestellt. Diese Veränderungen hängen mit der Wellenlänge der Anregungsstrahlung zusammen.

Einleitung.

1. Die vorliegende Arbeit wurde zwecks Untersuchung der im Fluoreszenzspektrum des Cadmiumdampfes auftretenden Fluktuationsbande von Van der Lingen in Abhängigkeit von der Anregungsart vorgenommen.

Was das analoge Problem im Falle der Steubingschen Bande des Quecksilbers betrifft, dessen Fluoreszenz bekanntlich derjenigen des Cadmiumdampfes weitgehend ähnlich ist, so scheinen folgende Befunde richtig zu sein¹⁾: a) Die langwellige Grenze der Steubingschen Bande wird mit der anwachsenden Wellenlänge des anregenden Lichtes in der Richtung kurzer Wellen verschoben. b) Je langwelliger das anregende Licht ist, desto schmäler die Steubingsche Bande. c) Die bei verschiedenen Anregungen ausgestrahlten Steubingschen Banden unterscheiden sich im allgemeinen dadurch, daß die Fluktuationsmaxima derselben gegeneinander verschoben sind.

Auf Grund der bisherigen Untersuchungen der Fluoreszenz von Cadmiumdampf konnte nicht entschieden werden, ob sämtliche analoge Schlüsse auch hinsichtlich der Van der Lingenschen Bande berechtigt seien. Die experimentelle Lösung dieses Problems stellt den Zweck der vorliegenden Arbeit dar. Da bei der Untersuchung der Van der Lingenschen Bande mit Hilfe des Hilgerschen Spektrographen (E 1, mittlere Dispersion im Gebiete 2200 bis 3000 Å gleich 3,88 Å/mm) in Abhängigkeit von der Anregungsart verschiedener Verwaschungsgrade der Maxima der Fluktuationsbanden beobachtet wurde, sollte überdies auch auf diese Erscheinung näher eingegangen werden.

¹⁾ S. Mrozowski, ZS. f. Phys. **50**, 657, 1930.

2. Das mit Cadmium auf die in der Abhandlung von Kapuściński¹⁾ beschriebene Weise beschickte Quarzgefäß wurde in einem elektrischen Ofen untergebracht, in welchem Temperaturen bis 850° C erhalten werden konnten. Da das Fluoreszenzgefäß keine Abzweigung zur Druckregulierung besaß, wurde der Dampfdruck des Cadmiums aus der mit einem geeichten Thermoelement gemessenen Temperatur der kühlssten Stelle ermittelt. Der entsprechende Druck des gesättigten Cadmiumdampfes wurde der in der genannten Arbeit von Kapuściński¹⁾ aufgeführten Tabelle entnommen. Das Fluoreszenzgefäß mit dem gesättigten Cadmiumdampf von konstantem Druck wurde durch Funkenlicht verschiedener Metalle belichtet, die Fluoreszenz wurde in einer zur Belichtungsstrahlung senkrechten Richtung beobachtet.

Die untersuchte Bande wurde mit Hilfe des oben erwähnten Hilgerschen und zweier Fuessschen (12 Å/mm, 60 Å/mm) Spektrographen photographiert, unter Anwendung der Platten „Opta“ von Lumière, die sich für das untersuchte Spektralgebiet (2200 bis 3000 Å) als die empfindlichsten erwiesen.

Die Veränderlichkeit der Van der Lingenschen Bande in Abhängigkeit von der Anregungsstrahlung.

1. Die Verschiebung der Intensitätsmaxima in der Bande. Die Veränderlichkeit der Lage der Intensitätsmaxima und die Verschiebung der Bandengrenze je nach der Anregungsart können für die Van der Lingensche Bande nicht als festgestellt angesehen werden, da die einzigen bisher zur Verfügung stehenden, dies Problem betreffenden Daten von Kapuściński¹⁾ durch Zufall nur ganz besondere Fälle zu umfassen scheinen. Unter Anwendung der Funkenstrahlung von C, Cd, Zn, Fe und Mg und der Quecksilberlampe zur Anregung der Van der Lingenschen Bande, erhielt Kapuściński, ausgenommen die durch Magnesiumstrahlung angeregte Bande, welche eine gewisse Verschiebung im Vergleich zu den anderen aufwies, in sämtlichen übrigen Fällen innerhalb der Versuchsfelbergrenzen identische Banden. Dies Ergebnis ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die die untersuchte Bande anregenden Liniengruppen der Funkenstrahlung von C, Cd, Zn, Fe, sowie der Quecksilberlampe, in benachbarten Gebieten des Spektrums liegen.

In der vorliegenden Arbeit wurde zur Anregung der Van der Lingenschen Bande Licht möglichst verschiedener Wellenlänge gewählt. Da

¹⁾ W. Kapuściński, Sprawozd. i prace P. T. F. (C. R. Soc. Pol. Phys.) 8, 6, 1927.

in Hinsicht auf die geringe Intensität der untersuchten Bande auf die Anwendung von genau monochromatischem Licht verzichtet werden mußte, wurden für die Anregung solche Metalle gewählt, in deren Funkenspektren die intensivsten Liniengruppen in bestimmten, möglichst schmalen Teilen des gesamten Anregungsgebietes (2200 bis 3000 Å) angehäuft auftreten. Die folgende Tabelle gibt die Wellenlängen der für die Anregung maßgebenden intensivsten Liniengruppen der verwendeten Strahlungen, nach sinkender Intensität geordnet, an.

Tabelle 1.

Funkenstrahlung	Stärkste Gruppen
Ag	2317—2507 Å
Zn	2558, 2801, 2502, 2771, 2419—2609 Å
Fe	2667—2748, 2327—2632 Å
Mn	2544—2949 (2933—2949, 2776—2712 Å)
Cr	2654—3000 Å
Mg	2791—2803 Å

Unter Anregung mit den obigen Funkenstrahlungen wurde eine Reihe Photographien der Van der Lingenschen Bande bei konstantem Druck des gesättigten Cadmiumdampfes von 650° C, der etwa 100 mm Hg betrug, erhalten. An den von diesen Photographien verfertigten Mikrophotographien wurde mit Hilfe des selbstregistrierenden Photometers von Moll die Lage der Fluktuationsmaxima der Banden ermittelt.

Die Meßgenauigkeit ließ einiges zu wünschen übrig, und zwar infolge der Schwierigkeiten, die die eindeutige Ermittlung der Maxima in den nicht immer symmetrischen und häufig auch stark verwaschenen Fluktuationsbanden bot. In manchen Ausnahmefällen, und zwar bei Mg und Mn, betrug der Versuchsfehler sogar bis zu einigen Ångström. Zwecks Orientierung über die Meßgenauigkeit sind in der Tabelle 2 die Wellenlängen der Fluktuationsmaxima zusammengestellt, welche aus drei verschiedenen unter gleichen Bedingungen (Anregung durch Fe-Funkenstrahlung bei gleichem Druck des gesättigten Cadmiumdampfes) erhaltenen Spektren ermittelt wurden.

Die in den Spalten 1 und 2 mitgeteilten Zahlen wurden aus zwei verschiedenen, mit Hilfe des Fuessschen Spektrographen (12 und 60 Å/mm) erhaltenen Spektren, diejenigen der Spalte 3 aus der mit dem Hilgerschen Apparat gewonnenen Photographie ermittelt. Die Spalte 4 gibt die entsprechenden Daten von Kapuściński wieder.

Tabelle 2.

Ordnungsnummer der Maxima	1	2	3	4
1	3040,4 Å	3040,1 Å	3040,9 Å	3053 Å
2	2993,1	2993,1	2992,8	2992
3	2951,8	2951,6	2952,6	2954
4	2921,4	2920,5	2921,1	2923
5	2895,1	2895,1	2894,3	2896
6	2869,4	2869,4		2871
7	2848,0	2848,0		2849
8	2827,2	2827,9		2830
9	2808,9	2808,0		2812
10	2792,5	2792,5		2797

Tabelle 3.

	Ag	Zn	Fe	Mn	Mg
1	3047,8 Å	3045,6 Å	3040,6 Å	3025,2 Å	2978 Å
2	2998,5	2993,1	2993,3	2983,0	2935,1
3	2959,4	2956,8	2952,0	2942,4	2899,1
4	2928,2	2925,6	2921,0	2916,2	2887,0
5	2899,3	2896,4	2894,8	2889,7	2848,9
6	2873,5	2873,4	2869,4	2868,2	
7	2848,2	2851,8	2848,0	2848,9	
8	2827,2	2829,6	2827,6	2825,7	
9	2808,9	2812,9	2808,4	2808,0	
10	2791,7	2796,4	2792,5	2791,7	
11		2778,1	2774,3	2775,4	
12		2769,8	2759,6	2759,3	
13		2754,6			
14		2732,0			
15		2720,9			
16		2710,2			
17		2697,5			
18		2686,4			
19		2674,5			

Tabelle 3 zeigt die Wellenlängen der Fluktuationsmaxima der unterschiedenen Anregungen erhaltenen Van der Lingenschen Banden. Für die durch Funkenstrahlung von Eisen angeregte Bande sind die entsprechenden Durchschnittswerte der Zahlen der drei ersten Spalten aus der Tabelle 2 entnommen.

Aus der Tabelle ist die Veränderlichkeit der Wellenlängen der Fluktuationsmaxima klar ersichtlich. Die langwellige Grenze der Bande wird desto mehr in der Richtung kurzer Wellen verschoben, je langwelliger die Anregung ist.

Mit wachsender Ordnungszahl der Teilbanden sinken die Unterschiede zwischen den Wellenlängen der analogen Maxima. Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, haben vom siebenten Maximum ab alle folgenden innerhalb

des Versuchsfehlers die gleichen Wellenlängen. Eine Ausnahme stellt nur die durch Funkenstrahlung von Zink angeregte Van der Lingensche Bande dar, welche die obige Gesetzmäßigkeit nicht aufweist.

2. Veränderlichkeit des Verwaschungsgrades der Intensitätsmaxima der Banden. Oben wurde schon erwähnt, daß sich bei Benutzung eines Spektrographen von höherer Dispersion eine Veränderlichkeit des Verwaschungsgrades der Maxima in Abhängigkeit von der Anregungsart bemerkten ließ. Man konnte nämlich beobachten, daß, während die durch Funkenstrahlung von Silber, Kobalt, Eisen und Zink angeregten Van der Lingenschen Banden gut ausgebildet sind und schärfere Maxima aufweisen, die entsprechenden Maxima der durch Funkenstrahlung von Mangan, Magnesium und Chrom in höherem oder niederm Grade verwaschen seien. Es muß hier betont werden, daß die Platten niemals überexponiert bzw. verschleiert waren. Fig. 1 gibt als Beispiel einige Mikrophotometerkurven der charakteristischen Typen der Van der Lingenschen Banden an. Der Umstand, daß die ausgeprägt viellinige Funkenstrahlung von Kobalt und Eisen Van der Lingensche Banden mit verhältnismäßig scharfen Maxima anregt, während die Funkenstrahlung von Magnesium welche praktisch die einzige aktive Linie von 2800 \AA enthält, stark verwaschene Van der Lingensche Banden ergibt, zwingt zu dem Schluß, daß die Verwaschung der Maxima, außer der möglichen Überlagerung mehrerer durch verschiedene Liniengruppen angeregten Banden, deren Maxima gegeneinander verschoben sind, noch eine andere Ursache haben muß. Am einfachsten schien die Annahme zu sein, daß der Verwaschungsgrad der Fluktuationsmaxima der Bande von der Wellenlänge der Anregungsstrahlung abhängig ist. Eine eindeutige Prüfung dieser Annahme wäre nur unter Anwendung eines streng monochromatischen Lichtes zur Anregung möglich, dies würde jedoch infolge der geringen Intensität der Bande bedeutende Schwierigkeiten bieten.

Um den Verwaschungsgrad zahlenmäßig auszudrücken, wurde sein orientierender Wert auf folgende Weise ermittelt: Unter Anwendung einer Reihe von Mikrophotographien, welche mit der gleichen Vergrößerung und von den mittels desselben Spektrographen erhaltenen Photometerkurven verfertigt wurden, wurden an den letzteren die Verwaschungsgrade der einzelnen Maxima als Verhältnis der Halbwaden der Maxima zu dessen Höhe berechnet. Die betreffenden Zahlen sind in den Spalten 4, 5 und 6 der Tabelle 4 zusammengestellt. Der Durchschnittswert der Verwaschungsgrade sämtlicher Maxima einer Bande wurde der Verwaschungsgrad der Bande genannt. Die diesbezüglichen Zahlen sind in Spalte 7 der Tabelle 4

angegeben. Aus der obigen Definition geht hervor, daß in Grenzfällen, welche einerseits vollkommen scharfe Linien, andererseits vollkommen kontinuierliche Spektren darstellen, der Verwaschungsgrad gleich Null

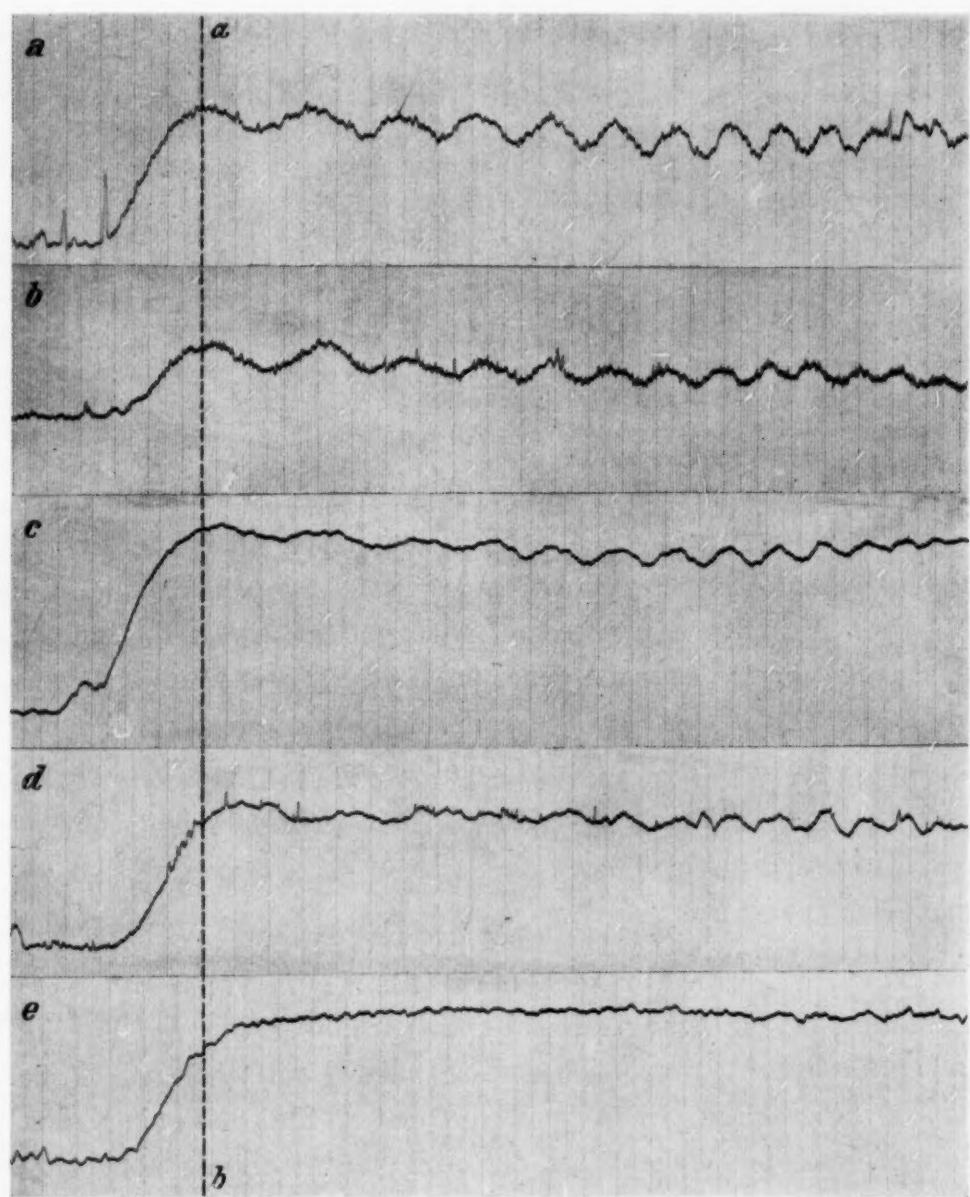


Fig. 1.

Van der Lingensche Banden, angeregt durch Funkenstrahlung von a) Silber, b) Zink, c) Eisen, d) Mangan, e) Chrom. Der Geraden ab entspricht dieselbe Wellenlänge auf allen Mikrophotometerkurven.

bzw. unendlich groß wird; für sämtliche anderen Fälle nimmt er die da zwischen liegenden Werte an. Zur Charakterisierung der Anregungsart der einzelnen Funkenstrahlungen sind in Tabelle 4 auch die Wellenlängen der ersten Maxima der Van der Lingenschen Banden aufgeführt.

Tabelle 4.

Anregende Funken- strahlung	Intensivste Spektral- liniengruppen der Anregungsstrahlung	Wellenlängen der 1. Maxima	Verwaschungsgrad der			
			1. Maxima	5. Maxima	10. Maxima	Bande
Ag	2317—2507 Å	3047,8 Å	2,5	1,1	1,1	1,6
Zn	{ 2558, 2801, 2502, 2771, 2419—2609 Å	3045,6	3,3	1,8	2	2,4
Fe	{ 2667—2748, 2327—2632 Å	3040,6	4,2	3	1,6	2,8
Mn	{ 2544—2949, (2933—2949), (2776—2712 Å)	3025,2	3,7	3,5	1,2	3,3
Mg	2791—2803 Å	2978	3,3	4		6,9
Cr	2654—3050 Å	Vollkommen kontinuier- liche Bande			Sehr groß	

Diese Daten scheinen die Annahme zu bestätigen, daß der Verwaschungsgrad der Van der Lingenschen Bande von der Wellenlänge der Anregungsstrahlung abhängt. Es wäre daraus ferner zu schließen, daß die kurzwelligere Strahlung die Van der Lingensche Bande mit schärferen Maxima anregt, während langwelligere Anregung eher zu verwaschenen Banden führt. Die vollkommene Kontinuierlichkeit der durch Funkenstrahlung des Chroms angeregten Van der Lingenschen Bande dürfte wahrscheinlich infolge einer ganz eigenartigen Überlagerung von gegeneinander etwas verschobenen Banden entstehen.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Es wurde die Van der Lingensche Bande im Fluoreszenzspektrum von Cadmium bei Anregung durch Funkenstrahlung von Ag, Fe, Zn, Mg, Mn und Cr untersucht, wobei sich die folgenden Resultate feststellen ließen:

1. Die langwellige Grenze und die ersten Fluktuationsmaxima der Bande sind von der Wellenlänge der Anregungsstrahlung abhängig, und zwar werden sie mit anwachsender Wellenlänge des Anregungslichtes in der Richtung kurzer Wellen verschoben.

2. Der Verwaschungsgrad der Maxima hängt ebenfalls von der Anregungsart ab, indem er mit steigender Wellenlänge der Anregungsstrahlung anwächst.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. Dr. S. Pieńkowski für seine wertvollen Ratschläge und sein stetes Interesse an dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Zur Systematik der Isotopen.

Von J. Mattauch in Wien.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 1. August 1934.)

Es wird für die Möglichkeit stabiler Isotopen die Auswahlregel aufgestellt: es gibt keine Isobaren zu den Isotopen ungerader Elemente und es gibt keine Isobaren ungerader Massenzahl. Experimentelle Gründe werden angegeben, die dafür sprechen, daß die meisten noch bestehenden Ausnahmen zu dieser Regel nicht als gesichert angesehen werden können. Auf Grund der Auswahlregel und gewisser empirischer Besetzungsgrenzen wird ein Schema der Isotopen aufgestellt und die unausgefüllten Plätze noch unentdeckten Isotopen zugewiesen. Es zeigt sich, daß für die Elemente 43 und 61 kein Platz in diesem Schema übrigbleibt, was deren außerordentliche Seltenheit erklärlieh macht. Das experimentelle Bild der bekannten Isotope gerader Elemente wird durch das Schema gut wiedergegeben.

Einleitung. Versuche zur Systematik der Isotopen wurden von verschiedener Seite unternommen, so von W. D. Harkins¹⁾, G. Beck²⁾, H. A. Barton³⁾, H. L. Johnston⁴⁾, H. C. Urey⁵⁾, J. H. Bartlett⁶⁾ u. a. Da allen diesen Versuchen die Ordnung nach denselben beiden Parametern m (Massenzahl) und Z (Ordnungszahl) gemeinsam ist, müssen, wie dies auch von Harkins und Urey hervorgehoben wurde, alle im Prinzip dasselbe ergeben, vorausgesetzt, daß alle dieselben empirischen Daten verwenden. Da aber je nach Geschmack des Autors oder den jeweils herrschenden Ansichten über den Kernaufbau die beiden empirisch gegebenen Parameter in sehr verschiedenen Kombinationen und je nach dem Zeitpunkt des Erscheinens der Arbeiten verschiedene empirische Daten verwendet wurden, sind die Schlüsse über im System der Isotopen auftretende allfällige Gesetzmäßigkeiten und über noch fehlende Isotopen recht verschieden. Von Harkins wurde als besonders charakteristisch für die Häufigkeit die sogenannte Isotopenzahl, d. i. $m - 2Z$ eingeführt und gegen Z aufgetragen. Beck und Johnston, deren Schemata praktisch identisch sind, teilen zunächst die Massenzahlen m in vier Gruppen von der Größe $4n$, $4n + 1$, $4n + 2$ und $4n + 3$, wo n die größtmögliche Zahl von α -Teilchen im Kern ist. Innerhalb

¹⁾ W. D. Harkins, Chem. Rev. **5**, 371, 1928; siehe dort auch frühere Literatur. — ²⁾ G. Beck, ZS. f. Phys. **47**, 407, 1928; **50**, 548, 1928; **61**, 615, 1930. — ³⁾ H. A. Barton, Phys. Rev. **34**, 1228, 1929; **35**, 408, 1930; siehe auch H. C. Urey u. H. L. Johnston, ebenda **35**, 869, 1930. — ⁴⁾ H. L. Johnston, Journ. Amer. Chem. Soc. **53**, 2866, 1931; **54**, 824, 1932. — ⁵⁾ H. C. Urey, ebenda **53**, 2872, 1931. — ⁶⁾ J. H. Bartlett, jr., Nature **130**, 165, 1932; Phys. Rev. **42**, 145, 1932; siehe auch H. C. Urey, Nature **130**, 403, 1932.

jeder Gruppe werden die bekannten Isotopen nach n und $m - Z - 2n = f$, der Zahl der „freien“ nicht an α -Teilchen gebundenen Kernelektronen, geordnet. Die noch freien Plätze innerhalb einer f -Kolonne, für die also $\Delta Z = 2$ und $\Delta m = 4$ ist, eventuell die am Beginn und Ende jeder Kolonne anschließenden Plätze werden noch unentdeckten Isotopen zugewiesen. Barton und Urey tragen nach m (Protonenzahl) und $m - Z$ (Elektronenzahl) als Ordinate und Abszisse auf, wobei sich Urey durch Verbindung derjenigen Punkte, die um α -Schritte entfernt sind, dem Beck-Johnston-Schema auch äußerlich annähert. Bartlett hingegen bevorzugt die Darstellung nach Z (Protonenzahl) und $m - Z$ (Neutronenzahl), was praktisch auf daselbe hinausläuft. Neuerdings hat Bartlett¹⁾ ein Schema aufgestellt, in dem die Kolonnen ($\Delta m/\Delta Z = 2$) vertikal und die Reihen ($\Delta m/\Delta Z = 3$) (Zunahme um je eine ^3H -Partikel) horizontal verlaufen. Die in den Kolonnen und Reihen fehlenden Plätze werden durch vorausgesagte Isotopen besetzt.

Als Arbeitshypothese zur Aufsuchung neuer eventuell seltener Isotopen haben solche Betrachtungen ihren Wert, wie am besten die Auffindung des ^2H durch Urey und seine Mitarbeiter sowie des ^3H , das ebenfalls von Urey vermutet wurde, bezeugen. Um eine Gesetzmäßigkeit herauszuarbeiten, deren Nichtberücksichtigung, wie ich glaube, das Fehlschlagen mancher Isotopenvorhersagen erklärt, sollen hier die empirisch gegebenen Zahlen m und Z direkt verwendet werden. Wir teilen sie zunächst in die auch experimentell sehr verschiedenen Gruppen von geradem und ungeradem Z ein.

Ungerade Ordnungszahlen. Die Elemente ungerader Ordnungszahl Z haben — wenn wir dem ^1H eine Sonderstellung einräumen — nach der bekannten Astonschen Regel ausnahmslos nur 1 oder 2 Isotopen²⁾. Von $Z = 1$ bis 7 (H bis N) besitzt jedes Element ein Isotopenpaar von den Massenzahlen $m = 2Z$ und $m = 2Z + 1$. Es sind also alle ($m - Z$)-Zahlen von 1 bis 8 einmal und nur einmal besetzt ($m - Z = 0$ kommt dem ^1H zu). Für $Z \geqq 9$ sind die Massenzahlen m stets ungerade und für Elemente mit 2 Isotopen um zwei Einheiten voneinander entfernt; $m - Z$ ist also gerade³⁾.

¹⁾ J. H. Bartlett, jr., Phys. Rev. **45**, 847, 1934. — ²⁾ Eine Ausnahme hiervon wäre das schon öfters entdeckte und wieder negierte ^{39}Cl , falls sich die Beobachtungen von H. Kallmann u. W. Lasareff, ZS. f. Phys. **80**, 237, 1933, bestätigen würden. — ³⁾ Im Beck-Johnstonschen Schema bleiben also für $n > 3$ in den beiden Gruppen $4n$ und $4n + 2$ die ungeraden f -Kolonnen unbesetzt, da es Isotopen gerader Massen- und ungerader Ordnungszahlen nur für $n < 3$ gibt. Alle Isotopen ungerader Ordnungszahl, für die $n > 3$ ist, stehen daher in den Gruppen $4n + 1$ und $4n + 3$, und zwar in den geraden f -Kolonnen.

Von $m - Z = 10$ bis 52 sind mit Ausnahme von 26 alle geraden ($m - Z$)-Zahlen besetzt; später werden die nicht besetzten geraden Zahlen häufiger. Wenn wir das schwerere Rb-Isotop als radioaktiv ausscheiden (siehe später), kommen Doppelbesetzungen unter den stabilen Isotopen nur zweimal vor, nämlich für $m - Z = 20$ (^{37}Cl und ^{39}K) und $m - Z = 82$ (^{57}La und ^{59}Pr).

Bemerkt sei noch, daß nach H. Schüler¹⁾ diese Isotopen sich alle (mit Ausnahme der geraden Massenzahlen von H bis N) von den anderen (gerades Z) dadurch unterscheiden, daß sie, wie die Hyperfeinstruktur (HFS.)-untersuchung zeigt, sämtlich halbzahligen Spin und positives magnetisches Moment besitzen.

Auswahlregel. Die Elemente gerader Ordnungszahl besitzen in der Regel weit mehr als zwei Isotopen, jedoch scheint nach einer Ansicht, die auch Aston vertritt, die Anzahl der Isotopen begrenzt zu sein. Um nun eine Gesetzmäßigkeit zu finden, der die Anordnung aller geraden Elemente gehorcht, ist es lehrreich, Fig. 1 zu betrachten, in der die Isotopen der Elemente von $Z = 29$ bis 37 aufgetragen sind, wie sie etwa einer noch vor zwei Jahren gültigen Isotopentabelle entnommen werden konnten. Hier fällt zunächst auf, daß ^{30}Zn und ^{32}Ge sämtliche Plätze besetzen, während die Isotopen von ^{34}Se und ^{36}Kr gerade die Plätze vermeiden, die von den Isotopen der benachbarten ungeraden Elemente bereits eingenommen sind. Johnston (l. c.) hat eine Unstimmigkeit zwischen dem physikalischen und dem chemischen Atomgewicht des Se, die inzwischen durch O. Höning-schmid²⁾ aufgeklärt wurde, durch zwei noch unentdeckte Isotopen ^{79}Se und ^{81}Se zu erklären versucht. Diese würden sich, wie man auch aus Fig. 1 leicht entnehmen kann, durch Inter- bzw. Extrapolation seiner α -Kolonnen als neue Isotopen ergeben, falls, wie der experimentelle Befund damals lautete, die durch Kreuze durchgestrichenen Punkte wirklichen Isotopen entsprächen. Diese wurden jedoch inzwischen durch K. T. Bainbridge³⁾ als Hydride entlarvt. Es zeigte sich, daß bei Aston, der Zn und Ge in Form ihrer flüchtigen Methyl- bzw. Tetra-Äthylverbindungen verwendet hatte, die Zn-Isotopen zum Betrage von 5,2%, die Ge-Isotopen zu 7,3% Mono-hydride gebildet hatten. Beim Pb, von dem leider nur mit Hilfe des Methyls Kanalstrahlen erhalten werden konnten, ist es Aston⁴⁾ durch Verwendung

¹⁾ H. Schüler u. H. Westmeyer, Naturwissensch. **21**, 561, 1933; H. Schüler, ZS. f. Phys. **88**, 323, 1934. — ²⁾ O. Höning-schmid, Naturwissensch. **20**, 659, 1932. — ³⁾ K. T. Bainbridge, Phys. Rev. **39**, 847, 1932; **43**, 1056, 1933. — ⁴⁾ F. W. Aston, Proc. Roy. Soc. London (A) **140**, 535, 1933.

von Blei-Methyl aus Thorblei (praktisch reinem ^{209}Pb) gelungen, den Hydrideffekt zu 2,3 % zu messen.

Wie man aus Fig. 1 entnimmt, sind nun auch bei Zn und Ge gerade diejenigen Plätze gestrichen, die mit Isotopen von benachbarten ungeraden Elementen isobar sind; außerdem fällt auch dasjenige ungerade Ge-Isotop (^{77}Ge), das mit dem ungeraden Se-Isotop (^{77}Se) isobar ist, weg. Auch sind beim Se die von Johnston verlangten beiden Isotopen nach Aston¹⁾ sicher nicht in einem Ausmaße vorhanden, das größer wäre als 0,2 %. Wir wollen daher für die Besetzung der Elemente gerader Ordnungszahl Z versuchsweise folgende Auswahlregel aufstellen: *Es gibt keine Isobaren zu den Isotopen ungerader Ordnungszahl* und zum Teil darüber hinaus: *Es gibt keine Isobaren ungerader Massenzahl*. Aston¹⁾ bemerkt jedenfalls, daß Isobaren ungerader Massenzahl sehr selten sind. Isobaren zwischen Elementen gerader Ordnungszahl und gerader Massenzahl sind jedoch durchaus möglich und kommen häufig vor.

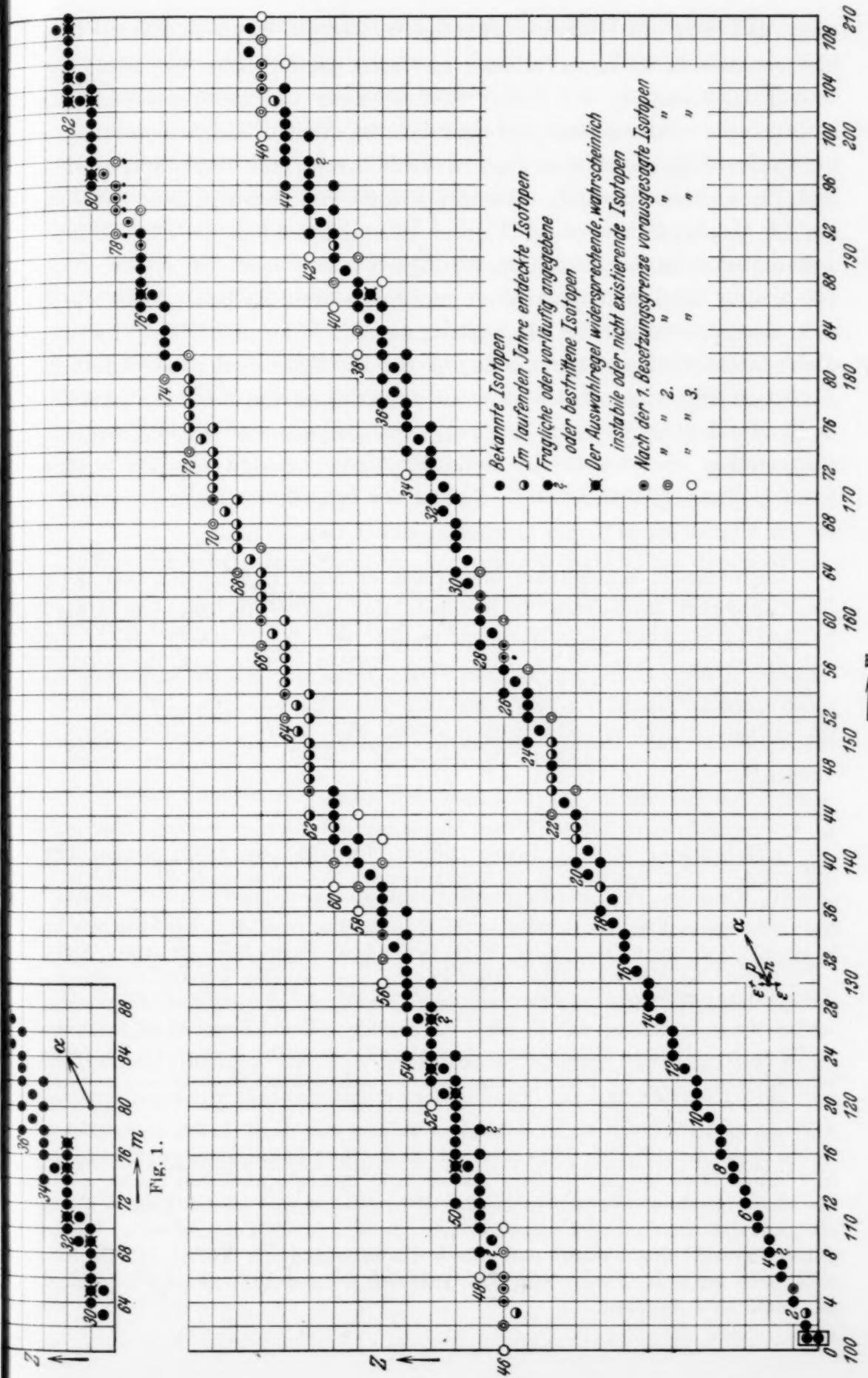
Bemerkt sei noch, daß nach Schüler (l. c.) die Kerne von geraden Z und ungeradem m stets halbzahligen Spin und teils positives, teils negatives magnetisches Moment besitzen, während die Isotopen mit geradem Z und m , wo dies aus den Bandenspektren feststellbar ist, den Spin 0 und jedenfalls alle unmeßbar kleines magnetisches Moment besitzen.

Ausnahmen der Auswahlregel. In Fig. 2 sind alle bisher bekannten stabilen Isotopen bis einschließlich Bi (außer Th und U dem letzten massenspektrographisch untersuchten Element) als voll oder halb ausgefüllte Kreise eingetragen²⁾. Die erste Ausnahme ist ^{87}Rb , das mit ^{87}Sr isobar ist. Sollte sich, wie vielfach angenommen, das schwerere Isotop als für die β -Strahlaktivität des Rb verantwortlich zeigen, so wäre es hier überhaupt zu streichen, da die Regel nur für die stabilen Isotopen gilt. Die nächsten Ausnahmen bilden die beiden Sn-Isotopen 115 und 121, die mit ^{115}In und ^{121}Sb isobar sind. Sn wurde von Aston in Form des Tetramethyls verwendet. Nach dem Befund bei den homologen Elementen Ge und Pb ist ein Hydridverdacht auch hier nicht ganz von der Hand zu weisen. Ein Blick auf die von Aston³⁾ gemessenen prozentuellen Häufigkeiten

$m \dots$	112	114	115	116	117	118	119	120	121	122	124
% . . .	1,07	0,74	0,44	14,19	9,81	21,48	11,09	27,04	2,96	5,03	6,19

¹⁾ F. W. Aston, *Mass-Spectra and Isotopes*. London 1933. S. 145 und 175.

— ²⁾ Siehe z. B. die Tabelle in dem zusammenfassenden Bericht des Verfassers, *Phys. ZS.* **35**, 567, 1934. — ³⁾ F. W. Aston, *Proc. Roy. Soc. London (A)* **130**, 302, 1931.



zeigt, daß ^{121}Sn ein Hydrid des häufigsten Isotops ^{120}Sn sein könnte, falls hier zu etwa 11% Hydridbildung auftreten würde. Das Verhältnis der beiden Häufigkeiten von $^{114}\text{Sn} : ^{115}\text{Sn}$ ist zwar bedeutend größer, doch stellen beide relativ seltene Isotopen dar, bei denen Häufigkeitsmessungen mit großen Fehlern behaftet sind. Jedenfalls sind, falls überhaupt, nur 115 und 121 hydridverdächtig. Wie der Befund von Schüler und Jones¹⁾ am Pb (s. unten) beweist, sind unter Umständen durch die HFS.-Untersuchung noch Isotopen von 1% Häufigkeit nachweisbar. Beim Sn ergab die Analyse der HFS.²⁾ jedoch nur zwei magnetisch aufspaltende Isotopen, d. h. solche mit ungerader Massenzahl, nämlich ^{117}Sn und ^{119}Sn . Da sich durch Intensitätsmessungen die Summe der Häufigkeiten der aufspaltenden Isotopen recht genau messen läßt, wie die Arbeiten von Schüler³⁾ am Hg und von Schüler und Keyston⁴⁾ am Cd zeigen, wäre es vielleicht möglich, festzustellen, ob beim Sn die Hydridhypothese aufrecht erhalten werden kann; in diesem Falle müßte die Summe der Intensitäten der aufspaltenden Linien kleiner als 21% der Gesamtintensität sein.

Die nächsten Ausnahmen bilden das seltenste (1,6%) der von K. T. Bainbridge⁵⁾ entdeckten Te-Isotopen, das mit ^{123}Sb , das von Bainbridge als fraglich angegebene Te-Isotop 127, das mit ^{127}J , sowie das seltenste (0,6%) Os-Isotop, das mit ^{187}Re isobar ist. Sollten sich diese als echte Isotopen erweisen, so wäre die oben gegebene Auswahlregel dahin einzuschränken, daß Isobare ungerader Massenzahl möglichst vermieden werden⁶⁾.

¹⁾ H. Schüler u. E. G. Jones, ZS. f. Phys. **75**, 563, 1932; Nature **129**, 833, 1932. — ²⁾ H. Schüler u. W. Westmeyer, Naturwissenschaft. **21**, 660, 1933; S. Tolansky, Proc. Roy. Soc. London (A) **144**, 574, 1934. — ³⁾ H. Schüler, Naturwissenschaft. **18**, 895, 1930. — ⁴⁾ H. Schüler u. J. E. Keyston, ZS. f. Phys. **67**, 433, 1931. — ⁵⁾ K. T. Bainbridge, Phys. Rev. **39**, 1021, 1932. — ⁶⁾ Zusatz bei der Korrektur. Man könnte auch an eine schwache α -Strahlradioaktivität der fraglichen Te- oder Os-Isotopen oder an eine β -Strahlaktivität der isobaren Isotopen von Sb oder Re denken. Der Liebenswürdigkeit von G. Kirsch und seinen Mitarbeitern Herrn Rieder und Fr. Kara-Michaelowa verdanke ich jedoch die Feststellung, daß eine solche beim Sb nicht nachweisbar ist. Inzwischen wurde mir durch die Liebenswürdigkeit der Verfasser eine Arbeit von M. Wehrli u. E. Miescher in den mir sonst kaum zugänglichen Helv. Phys. Acta **7**, 298, 1934 bekannt, in der aus dem Bandenspektrum von In J durch Beobachtung an einer Bande (5,7) in Absorption und Emission auf die Existenz eines zweiten In-Isotops ^{113}In geschlossen wird. Dieses würde ebenfalls der Auswahlregel widersprechen, da es mit ^{113}Cd isobar wäre. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß durch Beobachtung der HFS. F. Paschen u. J. C. Campbell, Naturw. **22**, 136, 1934 den Befund Astons, daß In einfach ist, bestätigen konnten.

Bei den weiteren Ausnahmen beim Hg und Pb handelt es sich durchwegs um nicht vollständig gesicherte Isotopen. Beim Pb haben schon Schüler und Jones (l. c.) darauf hingewiesen, daß die beiden von Aston (l. c.) mit 0,04 bzw. 0,03 % angegebenen Isotopen mit den beiden Tl-Isotopen isobar sind und daß sie Tl-Linien auch in reinem (Akkumulatoren-) Blei spektroskopisch stets nachweisen können. Ferner findet Aston nach Abzug des Hydrideffektes für ^{208}PbH (^{208}Pb ist das häufigste Isotop) noch 0,87 % für die Masse 209, die er einem echten Isotop zuschreibt. Dieses wäre mit ^{209}Bi isobar. Schüler und Jones behaupten jedoch, daß sie es, falls es mit dieser Häufigkeit vorkäme, auf ihren Platten hätten nachweisen müssen, was nicht der Fall ist. Sie konnten jedoch das ebenfalls seltene (1 %) ^{204}Pb noch vor Aston entdecken. Das Hg-Isotop 203 (0,006 %), das mit ^{203}Tl isobar wäre, hält Aston¹⁾ selbst für etwas zweifelhaft. Auch beim ^{197}Hg (0,01 %), das mit ^{197}Au isobar wäre, müßte erst sichergestellt werden, daß Verunreinigungen durch Gold zu diesem Betrage ausgeschlossen sind.

Wie wir sehen, lassen sich in den meisten Fällen, bei denen Widersprüche zur Auswahlregel auftreten, experimentelle Gründe angeben, die vermuten lassen, daß es sich hier nicht um sichergestellte oder um nicht stabile Isotopen handelt. Stets sind es solche, die sich von einem bekannten stabilen Kern nur um eine einzige elektrische Elementarladung unterscheiden würden²⁾. Wir wollen daher, solange sich der experimentelle Tatbestand nicht ändert, an der Auswahlregel festhalten.

Fehlende Isotopen ungerader Ordnungszahl. Da wir uns bei der Voraussage von Isotopen gerader Ordnungszahl mit Hilfe der Auswahlregel auf die Isotopen der ungeraden Elemente stützen werden, soll zunächst versucht werden, diese, soweit sie noch nicht untersucht sind, zu ergänzen. Nicht untersucht sind zunächst $_{77}\text{Ir}$ und $_{79}\text{Au}$. Für Au wurden von Aston³⁾ aus dem chemischen Atomgewicht 197,2 die beiden Isotopen 197 und 199 vermutet. Das letztere wäre jedoch mit ^{199}Hg , das vollkommen sichergestellt ist, isobar. Nach der Auswahlregel müßte Gold daher einfach sein. Die Diskrepanz, die dadurch mit dem Atomgewicht entsteht, ist jedenfalls kaum größer als die von Bainbridge⁴⁾ und Aston⁵⁾ bei dem ebenfalls einfachen Cs festgestellte. Letztere scheint jedoch durch Neubestimmung des chemischen Atomgewichtes durch G. P. Baxter und J. S. Thomas⁶⁾ zu-

¹⁾ F. W. Aston, l. c. S. 176. — ²⁾ Vgl. hierzu den Anhang von G. Beck.

— ³⁾ F. W. Aston, l. c. S. 113. — ⁴⁾ K. T. Bainbridge, Phys. Rev. **36**, 1668, 1930. — ⁵⁾ F. W. Aston, Proc. Roy. Soc. London (A) **134**, 571, 1932.

— ⁶⁾ G. P. Baxter u. J. S. Thomas, Journ. Amer. Chem. Soc. **55**, 858, 1933; **56**, 1108, 1934.

gunsten des massenspektrographischen Befundes aufgeklärt zu sein. Bei Au müßte das Isotop 199 mit einer Häufigkeit von 10% vorhanden sein, um das internationale Atomgewicht zu ergeben. Die vorliegenden HFS.-Untersuchungen¹⁾ haben aber bis jetzt noch keinen Anhaltspunkt für seine Existenz geliefert. Für Ir gibt die Auswahlregel keine Handhabe, da das benachbarte Pt noch nicht untersucht ist. Wir wollen es, ohne uns darauf festlegen zu wollen, ebenfalls als einfach annehmen, was mit dem Atomgewicht verträglich scheint. Für $Z = 77$ und 79 sind daher in Fig. 2 die Massenzahlen 193 bzw. 199 eingezeichnet.

Weiter sind bis Bi nur zwei ungerade Elemente noch nicht untersucht, nämlich $Z = 43$ (Ma) und $Z = 61$, für das bereits verschiedene Namen vorgeschlagen wurden, das aber noch immer als unentdeckt gilt. Es ist interessant, daß für diese, die die einzigen Elemente unterhalb Bi darstellen, für die bisher ein Atomgewicht nicht bekannt wurde, nach der Auswahlregel kein Platz übrig bleibt. Die einzigen möglichen Massenzahlen für $Z = 43$ nach den Regeln für die Isotopen ungerader Elemente wären: 95, 97, 99 oder 101. Diese sind durch die relativ häufigen Isotopen der beiden Nachbar-elemente, nämlich ^{95}Mo , ^{97}Mo , ^{99}Ru , ^{101}Ru bereits vergeben. Ähnliches gilt für die für $Z = 61$ möglichen Massenzahlen: 143, 145, 147 oder 149, die durch ^{143}Nd , ^{145}Nd , ^{147}Sm , ^{149}Sm bereits besetzt sind. Vielleicht kann dies eine Erklärung für die große Seltenheit gerade dieser beiden Elemente geben.

Gerade Ordnungszahlen. Für die Isotopen gerader Elemente wird man dann zu fordern haben: Innerhalb gewisser Besetzungsgrenzen sind alle Massenzahlen, die nach der Auswahlregel möglich sind, auch tatsächlich vorhanden. Als Besetzungsgrenzen scheinen dreierlei in Betracht zu kommen. Bezeichnet Z ein beliebiges Element gerader Ordnungszahl und m^- die Massenzahl des Isotops von $Z - 1$ (falls dieses 2 Isotopen besitzt, soll das schwerere gemeint sein), sowie m^+ die Massenzahl des (leichteren) Isotops von $Z + 1$, so ist die erste Besetzungsgrenze: $m^- + 1$ bis $m^+ - 1$. Sie gilt bis $Z = 16$ ausschließlich und wird zum ersten Male von A überschritten; es gilt daher für $Z > 16$ als zweite Besetzungsgrenze: $m^- - 1$ bis $m^+ + 1$. Diese wird von Se angefangen bis einschließlich Sm mehrmals überschritten; daher wollen wir für $32 < Z < 62$ als dritte Besetzungsgrenze aussprechen: $m^- - 3$ bis $m^+ + 3$, wobei nach der Auswahlregel $m^- - 2$ und $m^+ + 2$ auf jeden Fall verboten sind. Denn entweder sind diese Plätze durch ein

¹⁾ R. Ritschl, Naturwissensch. **19**, 690, 1931; J. Wulff, Phys. Rev. **44**, 512, 1933.

zweites Isotop des benachbarten ungeraden Elementes oder durch ein Isotop ungerader Massenzahl eines benachbarten geraden Elementes nach der ersten Besetzungsgrenze bereits besetzt. Für $Z > 64$ ist wiederum die zweite Besetzungsgrenze nirgends überschritten.

Wie man sieht, ordnen sich die in diesem Jahre entdeckten insgesamt 49 Isotopen des H, Ar, Ca, Ti, Rh, Hf und der seltenen Erden (in Fig. 2 durch halb ausgefüllte Kreise \circ hervorgehoben) ausnahmslos diesem Schema ein. Die bisher unbesetzten Plätze wird man noch unentdeckten Isotopen zuweisen. Es sind dies bis zu Bi hinauf nach der ersten Besetzungsgrenze: ^5He , ^{57}Fe , ^{58}Fe , ^{61}Ni , ^{62}Ni , ^{104}Pd , ^{105}Pd , ^{106}Pd , ^{134}Ba , ^{164}Sm , ^{154}Gd , ^{160}Dy , ^{170}Yb , ^{191}Os , ^{194}Pt , ^{195}Pt , ^{196}Pt . Für $Z > 16$ kommen nach der zweiten Besetzungsgrenze noch hinzu: ^{46}Ca , ^{44}Ti , ^{52}Ti , ^{56}Cr , ^{60}Fe , ^{64}Ni , ^{84}Sr , ^{90}Sr , ^{88}Zr , ^{102}Pd , ^{188}Pd , ^{132}Ba , ^{140}Ba , ^{138}Ce , ^{140}Nd , ^{152}Gd , ^{158}Dy , ^{166}Dy , ^{164}Er , ^{168}Yb , ^{174}Hf , ^{182}Hf , ^{180}W , ^{194}Os , ^{192}Pt , ^{198}Pt . Zwischen $Z = 34$ und 62 wären nach der dritten Besetzungsgrenze noch anzufügen: ^{72}Se , ^{88}Kr , ^{82}Sr , ^{92}Sr , ^{86}Zr , ^{90}Mo , ^{106}Ru , ^{100}Pd , ^{110}Pd , ^{106}Cd , ^{120}Te , ^{130}Ba , ^{142}Ba , ^{136}Ce , ^{144}Ce , ^{138}Nd . In Fig. 2 sind die nach der ersten, zweiten bzw. dritten Besetzungsgrenze eingefügten Isotopen mit \bullet , \circ bzw. \circlearrowleft bezeichnet. Außerdem fügen sich dem Schema auch die in Fig. 2 mit einem Fragezeichen versehenen Isotopen ein, für die in der Literatur der experimentelle Befund widersprochen oder als fraglich oder vorläufig angegeben ist; mit Ausnahme des schon erwähnten ^{127}Te . Obwohl die Z-Grenzen der Perioden, für die die Besetzungsgrenzen gelten, keinesfalls als gesichert angesehen werden können, sei doch auf die Periode 16 kurz hingewiesen¹⁾.

Die hier vorausgesagten Isotopen (mit Ausnahme von ^{142}Ba und ^{138}Nd) ergeben sich auch durch Inter- bzw. Extrapolation der f -Kolonnen des Beck-Johnstonschen Schemas, vorausgesetzt, daß die Auswahlregel berücksichtigt wird. Diese äußert sich in diesem Schema derart, daß in den

¹⁾ *Zusatz bei der Korrektur.* Nach einer eben erschienenen kurzen Mitteilung von F. W. Aston, Nature **134**, 178, 1934 sind bei Ni die beiden hier nach der 1. Besetzungsgrenze vorausgesagten Isotopen ^{62}Ni und ^{61}Ni bereits aufgefunden. Auch ^{64}Ni und ^{56}Ni , die nach der 2. und 3. Besetzungsgrenze folgen, sind wahrscheinlich gemacht. Bei Cd wurde außer der Bestätigung der bereits bekannten Isotopen das nach der 3. Besetzungsgrenze folgende ^{106}Cd entdeckt und von den beiden in Fig. 2 als fraglich eingetragenen Isotopen ^{108}Cd jedoch nicht ^{118}Cd bestätigt. Ferner gibt Aston als schwächstes Isotop ^{115}Cd an. Dieses würde der Auswahlregel (isobar mit ^{115}In) widersprechen. Auch hier ist man versucht, an ein Hydrid des häufigsten Isotops ^{114}Cd (Cd ist mit Zn homolog) zu denken.

Gruppen $4n + 1$ und $4n + 3$ in jeder n -Zeile ein und nur ein Isotop steht. In den Gruppen $4n$ und $4n + 2$ hingegen gibt es zahlreiche isobare Paare und auch Triplette. Jedoch gibt dieses Schema keine Handhabe dafür, wieweit die Kolonnen extrapoliert werden sollen, da Besetzungsgrenzen fehlen.

Es ergibt sich demnach nach der Auswahlregel unter Einhaltung der Besetzungsgrenzen und unter Zugrundelegung der Isotopen der ungeraden Elemente für die Isotopen der geraden Elemente folgendes Bild: Für $Z \leq 6$ besitzt jedes das Isotopenpaar $2Z$ und $2Z + 1$, ebenso wie bei den ungeraden Elementen. Für $Z \geq 8$ hingegen besitzt jedes gerade Element mehr als 2 Isotopen. Bis $Z = 16$ sind es je drei um eine Einheit verschiedene Isotopen, da die dazwischenliegenden Elemente einfach sind und jede vierte ungerade Massenzahl besetzen. Da bei ^{37}Cl und ^{39}K eine Doppelbesetzung einer geraden ($m - Z$)-Zahl stattfindet, sind für das zwischen La und Pr liegende Ce. Tatsächlich gibt es außer Ar und Ce nur noch zwei bereits untersuchte gerade Elemente (He, Fe), für die noch kein Isotop ungerader Massenzahl bekannt ist. Da von Cl angefangen bei den ungeraden Elementen mehr als ein Isotop möglich ist und gleichzeitig für $Z = 18$ die Besetzungsgrenzen für die geraden Elemente sich erweitern, sind hier mehr als drei Isotopen möglich. Stets ist mit Ausnahme von Ar und Ce eine Gruppe von drei oder fünf Isotopen ausgeprägt, deren Massenzahlen sich nur um eine Einheit unterscheiden. Die Fünfergruppen treten dort auf, wo bei den benachbarten ungeraden Elementen gerade ($m - Z$)-Zahlen unbesetzt geblieben sind. Diese Gruppen beginnen und enden stets mit gerader Massenzahl. Außerdem sind vielfach eine und für $Z > 32$ zwei gerade Massenzahlen unter- und oberhalb dieser Gruppen besetzt. Inwieweit dieses Bild durch den experimentellen Tatbestand bestätigt wird, liest man leicht aus Fig. 2 ab.

Anhang.

Ich verdanke die Kenntnis der vorstehenden Note der großen Liebenswürdigkeit von Herrn Dr. Mattauch und möchte mir gestatten, derselben eine kurze theoretische Bemerkung anzufügen.

Mattauch kommt in seiner Untersuchung zu dem interessanten Resultat, daß in keinem Fall die Existenz zweier stabiler isobarer Kerne vollkommen sichergestellt erscheint, welche sich nur um eine elektrische Elementarladung unterscheiden.

Nach der gegenwärtigen Theorie des β -Zerfalls¹⁾ müssen sich zwei derartige Kerne stets unter Aussendung eines positiven oder negativen Elektrons ineinander umwandeln, solange nicht die Bedingung

$$\Delta E < (m + m') \cdot c^2 \quad (1)$$

erfüllt ist. $\Delta E = \Delta M \cdot c^2$ bezeichnet darin die Energiedifferenz der beiden betrachteten Kerne, m die Elektronenmasse und m' die Masse eines zweiten, formal eingeführten Teilchens (Neutrino). Obwohl über den Wert von m' noch keine endgültige Angabe gemacht werden kann, so stimmen die verschiedenen Autoren doch darin überein, daß m' nicht erheblich größer als m sein kann (Fermi: $m' = 0$; Beck und Sitte: $m' = m$).

Da ΔE nach (1) klein im Vergleich zu den üblichen Massendefekten ist, kann die Bedingung (1) innerhalb des Systems der Isotope nur in wenigen Fällen erfüllt sein und auch dann ist die relative Bindungsfestigkeit der beiden Kerne gemäß (1) derart gering, daß bereits aus energetischen Gründen nur geringe Mengen der jeweils energiereicherem Kernart zu erwarten wären. Selbst im Falle des Neutrons bestehen heute noch Zweifel bezüglich seiner Stabilität in bezug auf das Proton.

Wenngleich also die heutige Theorie das gleichzeitige Auftreten zweier Kerne von der genannten Art nicht notwendigerweise in allen Fällen ausschließt, so liefert sie doch einen Hinweis auf das von Herrn Mattauch gefundene Verhalten.

G. Beck.

Wien, I. Physikalisches Institut der Universität.

¹⁾ Vgl. z. B. den Bericht des Verfassers für die International Conference on Physics, London 1934.

Die Struktur des Ozon-Moleküls und seine Banden im Ultrarot.

Von **G. Hettner, R. Pohlman** und **H. J. Schumacher** in Berlin.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 9. August 1934.)

Das ultrarote Spektrum des Ozons wird vom sichtbaren Gebiet bis $12\ \mu$ neu aufgenommen und bis $27\ \mu$ erstmalig gemessen. Die bei $7,6\ \mu$ liegende, bisher als Grundschwingung des O_3 angenommene Bande wird als vom N_2O_5 herrührend nachgewiesen. Eine neue intensive Ozonbande wird bei $14,1\ \mu$ aufgefunden. Das Molekülmodell wird eingehend diskutiert. Als wahrscheinlichstes Modell ergibt sich ein gleichschenkliges Dreieck mit einem halben Winkel an der Spitze von $19,5^\circ$.

Etliche Arbeiten beschäftigen sich bisher mit dem Ultrarotspektrum des Ozons¹⁾. Dies hat seinen Grund darin, daß nach Erforschung vieler zweiatomiger Moleküle das Ozon infolge seiner drei gleichen Kerne einen besonders interessanten Fall eines mehratomigen Moleküls darstellt.

Die hauptsächlichen Mängel der früheren Arbeiten bestehen darin, daß einmal nicht die genügende Reinheit des Ozons garantiert war, da gerade das Ozon bekanntlich chemisch äußerst aggressiv ist und bei den bisher benutzten Darstellungsmethoden häufig in Begleitung von Stickoxyden auftritt, so daß es unsicher war, welche der gefundenen Banden wirklich dem Ozon zuzuschreiben waren. Ferner wurden die Messungen nur bis etwa $12\ \mu$ ausgedehnt, so daß man gezwungen war, die Eigenfrequenzen bei längeren Wellen zu berechnen. Hierbei kommen die einzelnen Autoren zu den verschiedensten Ergebnissen²⁾.

Die vorliegende Arbeit sollte nun endgültig die Lage der vermuteten Eigenfrequenzen klären. Hierzu wurden die Messungen bis $27\ \mu$ ausgedehnt. Außerdem erschien es erforderlich, unter den mannigfachen Unstimmigkeiten innerhalb des schon untersuchten Spektralgebietes zu entscheiden durch nochmalige Messungen an möglichst reinem Ozon.

¹⁾ K. Ångström, Arch. f. Mat., Astron. och Phys. **1**, 347, 395, 1904; E. Ladenburg u. E. Lehmann, Ann. d. Phys. **21**, 305, 1906; E. Warburg u. G. Leithäuser, ebenda **23**, 209, 1907; **28**, 313, 1909; S. L. Gerhard, Phys. Rev. **42**, 622, 1932; G. Hettner, R. Pohlman, H. J. Schumacher, Naturwissenschaft. **21**, 467, 884, 1933. — ²⁾ S. L. Gerhard, l. c.; R. M. Badger u. L. G. Bonner, Phys. Rev. **43**, 305, 1933; W. S. Benedict, ebenda, S. 580; A. Jakowlewa u. V. Kondratjew, Phys. ZS. d. Sowjetunion **1**, 471, 1932; O. R. Wulf, Proc. Nat. Acad. Sci. **16**, 507, 1930; O. R. Wulf u. H. Melvin, Phys. Rev. **38**, 330, 1931; G. B. B. M. Sutherland u. S. L. Gerhard, Nature **130**, 241, 1932.

Die Darstellung des Ozons. Das Ozon wurde durch Ozonisieren von Sauerstoff gewonnen. Der Sauerstoff wurde durch Elektrolyse von 30%iger wässriger Kalilauge dargestellt. Zur Befreiung vom Wasserstoff strömte er durch ein geheiztes mit Palladiumasbest gefülltes Rohr, und hernach zum Trocknen durch eine Waschflasche mit Schwefelsäure und ein mit Phosphorpentoxyd gefülltes Rohr. Um mitgerissenen Staub oder Tröpfchen zurückzuhalten, war ein Schott'sches Glasfilter eingeschaltet.

Der auf diese Weise gereinigte und getrocknete Sauerstoff gelangte nunmehr in einen dreiröhrigen Siemensozonisator. Das gewonnene Ozon-Sauerstoffgemisch wurde in einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle *F* (Fig. 1) ausgefroren.

Da bekanntlich Ozon sehr leicht mit Verunreinigungen, insbesondere mit organischen Substanzen reagiert, was einmal häufig zu Explosionen Anlaß gibt, andererseits aber seine Reinheit in Frage stellt und es somit zur Messung seines Spektrums ungeeignet macht, wurden in der ganzen Apparatur keine gefetteten Hähne, sondern an ihrer Stelle Bodenstein'sche Glasventile¹⁾ (V_1 — V_5) verwendet. Obwohl wir im Vorratsgefäß häufig annähernd 100%iges Ozon von über einer Atmosphäre Druck hatten, trat niemals eine Explosion ein.

Um das Ozon zu konzentrieren, wurde V_4 geschlossen und dann durch V_3 und V_2 der Sauerstoff abgepumpt, zunächst mit der Wasserstrahl-, dann mit der Diffusionspumpe. Durch mehrmaliges Verdampfen, Wiederausfrieren und Pumpen erhält man über 98%iges Ozon (Rest O_2). Die Kugel *K* diente als Puffervolumen, um nach dem Verdampfen keinen allzu großen Ozondruck zu haben.

Das Absorptionsrohr *R* wurde über die Abschmelzstelle *A* mit der Apparatur verbunden. Der Druck wurde mit einem Bodenstein'schen Quarzspiralmanometer *M* gemessen, das als Nullinstrument diente. Nachdem *R* über V_1 und V_3 evakuiert und das Ozon in *F* verdampft war, wurde über V_2 — V_1 der gewünschte Druck in *R* eingelassen. Darauf wurde V_1 geschlossen, das Ansatzrohr *S* mit flüssiger Luft gekühlt und so das Ozon weitgehend ausgefroren. Es wurde dann nochmals gepumpt und schließlich bei *A* abgeschmolzen.

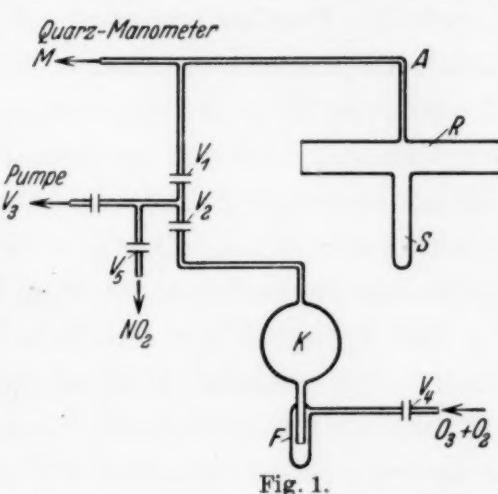


Fig. 1.

¹⁾ M. Bodenstein, ZS. f. phys. Chem. (B) 7, 387, 1930.

Darstellung des Stickstoffdioxyds. (Als künstliche Verunreinigung.) Das NO_2 wurde durch Erhitzen von Bleinitrat [$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$] entwickelt. Es wurde über Phosphorpentooxyd getrocknet und einen Tag mit Sauerstoff stehengelassen, um etwaige Spuren von NO zu oxydieren. Dann wurde ausgefroren und der Sauerstoff abgepumpt. Das feste NO_2 bzw. N_2O_4 war farblos weiß. Das Vorratsgefäß für NO_2 wurde durch das Ventil V_5 mit der Apparatur verbunden. Um einen kleinen, aber doch genügend genau bestimmten Druck von NO_2 in R zu haben, wurden 10 bis 20 mm NO_2 in R eingelassen und dann mit Sauerstoff auf mehrere hundert Millimeter aufgefüllt. Durch Abpumpen auf Drucke, die sich noch recht genau am Quecksilbermanometer ablesen ließen, konnten auf diese Weise geringe Mengen von NO_2 erhalten werden.

Das NO_2 setzt sich mit Ozon umgehend in N_2O_5 um. In einem Ozon-Stickstoffpentooxydgemisch sind stets geringe Mengen von NO_3 enthalten, da sich dieses bei der allerdings bei Zimmertemperatur noch recht langsam statthabenden Reaktion zwischen N_2O_5 und O_3 bildet¹⁾.

Die Apparatur zur Aufnahme des Ultrarotspektrums war im wesentlichen eine normale Ultrarotapparatur mit Spiegelspektrometer und 60° -Prisma. Für die verschiedenen Gebiete wurde entsprechend ein Flußspatprisma, KCl-Prisma und KBr-Prisma²⁾ verwandt. Als Strahler diente ein Nernst-Brenner, der durch Akkumulatoren geheizt wurde und sehr konstant gehalten werden konnte. Die Strahlung ging über einen Hohlspiegel durch ein 30 cm langes Absorptionsrohr. Dieses bestand aus Glas und war vorne und hinten durch KBr-Fenster verschlossen, die auf die Weise angebracht waren, daß sie auf die plan geschliffenen Flanschen des Glasrohres möglichst dicht aufgelegt und nur rings herum mit Pizein verkittet waren. Hierdurch wurde erreicht, daß das Ozon nur über einen langen Diffusionsweg mit dem Kitt reagieren konnte und die Gefahr der Zersetzung und der Explosion nach Möglichkeit herabgesetzt wurde. Unten an dem Rohr befand sich eine Ausfriervorrichtung, so daß die Durchlässigkeit des leeren bzw. gefüllten Rohres gemessen werden konnte. Die austretende Strahlung gelangte über das Spektrometer und einen Hohlspiegel in ein Hettnersches Radiometer³⁾. Als Verschlußklappe diente bei kürzeren Wellen ein Blechschild, bei längeren Wellen zur Ausschaltung falscher Strahlung eine Glas- oder Flußspatplatte.

¹⁾ H. J. Schumacher u. G. Sprenger, ZS. f. phys. Chem. (B) **2**, 267, 1929; ZS. f. angew. Chem. **42**, 697, 1929. — ²⁾ Das KBr-Prisma wurde uns von Herrn Prof. Pohl, Göttingen zur Verfügung gestellt, wofür wir ihm auch hier unseren besten Dank aussprechen. — ³⁾ G. Hettner, ZS. f. Phys. **47**, 499, 1928.

Die Aufnahme der Radiometerausschläge erfolgte nicht wie gewöhnlich durch Fernrohr und Skale, sondern durch eine halbautomatische Registriervorrichtung. Durch eine Linse von langer Brennweite wurde ein reelles Bild einer Fadenlampe über den Radiometerspiegel auf die Trommel einer photographischen Registriervorrichtung von Kipp & Zonen geworfen. Die Trommel wurde mechanisch mit dem Spektrometer verbunden, so daß das Uhrwerk Trommel und Spektrometer gemeinsam in langsame Rotation versetzte. Die Radiometerausschläge zeichneten sich somit als Ordinate, die Spektrometerdrehung bzw. Wellenlänge als Abszisse auf. Um die genaue Wellenlänge, unabhängig vom toten Gang des Übertragungsmechanismus, auf den Registrierstreifen zu übertragen, dienten Quecksilberkontakte an der Spektrometertrommel, die durch Betätigung einer Blinklampe die genaue Stellung des Spektrometers auf dem Registrierstreifen mit einkopierten. Die Registrieranlage hat den Vorteil, daß sie eine wesentlich schnellere Messung gestattet, was sich in Anbetracht des verhältnismäßig schnellen Ozonzerfalls als sehr günstig erwies. Andererseits bietet diese Art der Messung noch mannigfache Vorteile, indem man z. B. — ganz abgesehen von der größeren Bequemlichkeit — die Lage der Absorptionsstellen sofort übersieht, zweitens, daß man infolge der kontinuierlichen Messung das ganze Spektrum mit der maximal erreichbaren Auflösung durchmessen kann, was bei Einzelausschlägen nur mit sehr erheblichem Zeitaufwand möglich ist. Ferner läßt sich an einer derartig registrierten Kurve auf den ersten Blick entscheiden, ob kleine Schwankungen auf Brownscher Bewegung des Radiometersystems beruhen oder echten Absorptionen entsprechen. Erstere sind nämlich höchstens in der Größenordnung der Schwingungsdauer des Radiometers, letztere müssen aber mindestens die Breite der spektralen Auflösung zeigen. Da das Registriertempo so gewählt war, daß das Durchlaufen der Spaltbreite die 5- bis 10fache Schwingungsdauer in Anspruch nahm, unterschieden sich die statistischen Schwankungen merklich von den echten Absorptionen, so daß erstere nachher in der Kurve leicht ausgeglichen werden konnten.

Eine gewisse Schwierigkeit jedoch besteht bei einer derartigen halbautomatischen Registrierung im Konstanthalten des Nullpunktes, da seine Veränderung in den Ausschlag mit eingehet. Deshalb wurde der Nullpunkt erst einkopiert, nachdem möglichst konstante äußere Bedingungen gewährleistet waren. Nach etwa 4 Minuten Meßdauer wurde der Nullpunkt erneut geprüft und nur bei genügender Konstanz einkopiert und die Messungen fortgesetzt, so daß sich schließlich eine gewisse Anzahl Nullpunktsbestimmungen unterhalb der eigentlichen Meßkurve befanden. Durch diese wurde

eine Kurve gezogen und die Differenz zwischen ihr und der Meßkurve als Ausschlag verwertet. Hierbei müssen unkontrollierbare Nullpunktschwankungen zwischen den Nullpunktsbestimmungen allerdings als Fehler eingehen, aber die Messung wird um so zuverlässiger sein, je konstanter die Nullpunktslage ist, oder je weniger ihr Gang von dem linearen abweicht. Dies läßt sich in der Tat in ganz wesentlichem Maße erreichen durch entsprechend gut durchgebildete Schutzvorrichtungen gegen fremde Strahlung und gegen Luftströmungen, und zweitens dadurch, daß die Messungen hauptsächlich in der Nacht ausgeführt wurden, wo die Temperaturkonstanz eine ungemein günstigere ist. Um endlich völlig sicher zu gehen, wurde zur Probe eine komplizierte Bande eines nicht zerfallenden Gases nach der normalen Methode der Einzelausschläge vermittelst Fernrohr und Skale gemessen und hernach mit dem Registrierverfahren aufgenommen. Dabei zeigte sich eine durchaus befriedigende Übereinstimmung.

Der Gasdruck im Absorptionsrohr betrug zwischen 130 und 300 mm, je nach der Intensität der zu messenden Banden, und ist in den Figuren vermerkt. Außerdem konnte ein geringer Partialdruck von NO_2 als künstliche Verunreinigung zugesetzt werden. Die eingetragenen Punkte entsprechen den Stellen, an denen aus den Registrierkurven die Durchlässigkeit berechnet wurde. Ihre Lage ist somit ganz willkürlich, ihre Dichte entspricht ungefähr der jeweiligen Auflösung.

Ergebnisse.

Diskussion des Spektrums. $3,28 \mu$ (3050 cm^{-1}). An dieser Stelle zeigt sich eine schmale Bande (Fig. 2). Sie wurde dreimal bei verschiedenen Ozondrucken aufgenommen, wobei die Absorptionen ungefähr dem Beerschen Gesetz entsprachen, so daß sie mit Bestimmtheit dem Ozon zuzuordnen ist. Allerdings ist die Bande sowohl von Ångström (l. c.) als auch von Ladenburg und Lehmann (l. c.) nicht aufgefunden worden, was vornehmlich durch ihre verhältnismäßig geringe Intensität und ihre große Schärfe zu erklären ist, zumal Ångström nur an ozonreichem Sauerstoff gemessen hat und obendrein bei ihm das Grundspektrum gerade an dieser Stelle einen ungemein scharfen Abfall zeigt. Bei Ladenburg und Lehmann liegt die Bande gerade zwischen zwei Meßpunkten und wurde so weginterpoliert.

$3,57 \mu$ (2800 cm^{-1}). Diese Bande zeigt Übereinstimmung mit Ladenburg und Lehmann und wurde zweimal bei verschiedenen Drucken aufgenommen. In der Messung von Ångström ist sie aus den gleichen Gründen wie oben nicht vorhanden.

An der Stelle $4,25 \mu$ ist die Kurve (Fig. 2) punktiert gezeichnet, da hier die CO_2 -Bande in Erscheinung trat. Um festzustellen, ob es sich tatsächlich um eine Verunreinigung des Ozons handele, oder ob die Zunahme der Zimmerkohlensäure während der Meßdauer infolge der Atmung des Beobachters schon die CO_2 -Absorption bewirke, wurde die Reihenfolge der Messungen bei gefülltem und leerem Absorptionsrohr miteinander vertauscht. War die Kohlensäure als Verunreinigung im Absorptionsrohr enthalten, so mußte das Auftreten ihrer Absorption von der Reihenfolge der Messung unabhängig sein; hatte aber die Absorption ihren Grund darin, daß sich während der Messung der Kohlensäuregehalt der Luft langsam steigerte, so mußte beim Vertauschen statt einer Verringerung der Durchlässigkeit eine etwa ebenso starke Vermehrung, also eine Durchlässigkeit von über 100% vorgetäuscht werden. Dieses letztere zeigte sich in der Tat, so daß eine Verunreinigung und auch eine merkliche Absorption des Ozons selbst ausgeschlossen erscheint und die Kurve an der Stelle durchgezeichnet werden konnte.

$4,75 \mu$ (2105 cm^{-1}). Sämtliche Autoren fanden hier mit großer Übereinstimmung eine scharf ausgeprägte intensive Bande.

$5,75 \mu$ (1740 cm^{-1}). Hier befindet sich im Einklang mit Ångström und Ladenburg und Lehmann (l. c.) eine schwächere Bande. Gerhard hat an dieser Stelle nicht gemessen, da er die Frequenz als Oberschwingung der N_2O_5 -Bande bei $11,38 \mu$ ansieht. Wie hernach gezeigt werden wird, gehört die Absorption von $11,38 \mu$ mit Bestimmtheit dem N_2O_5 an, desgleichen die noch weit intensivere Bande bei $7,6 \mu$, da beide in reinem Gas zum Verschwinden gebracht werden konnten. Der Umstand, daß die Bande bei $5,75 \mu$ erhalten blieb, trotz Verschwindens ihrer „Grundbande“ bei $11,38 \mu$ deutet darauf hin, daß sie dem Ozon angehört. Allerdings beruht dieser Schluß auf der Annahme, daß die $5,75 \mu$ -Bande des N_2O_5 die Oberschwingung der $11,38 \mu$ -Bande und somit nicht intensiver als diese ist.

$6,7 \mu$ (1493 cm^{-1}). An dieser Stelle fand Ångström (l. c.) eine sehr schwache Absorption, die er mit dem Vermerk „etwas unsicher“ versieht, bei Ladenburg und Lehmann (l. c.) ist sie außerordentlich schwach und in Fig. 2 überhaupt nicht vorhanden. Der Sicherheit halber wurde dreimal bei verschiedenen Gasfüllungen und Drucken gemessen.

$7,6 \mu$ (1315 cm^{-1}). Diese Bande ist von Ladenburg und Lehmann, und von Gerhard (l. c.) bei $7,4 \mu$ aufgefunden. Obwohl sie verhältnismäßig intensiv sein sollte, zeigte sich bei uns trotz mehrfacher Messungen nicht die geringste Andeutung von ihr. Das Fehlen einer einzelnen Bande deutet schon mit ziemlicher Sicherheit auf ihren Ursprung aus Verunreinigungen hin

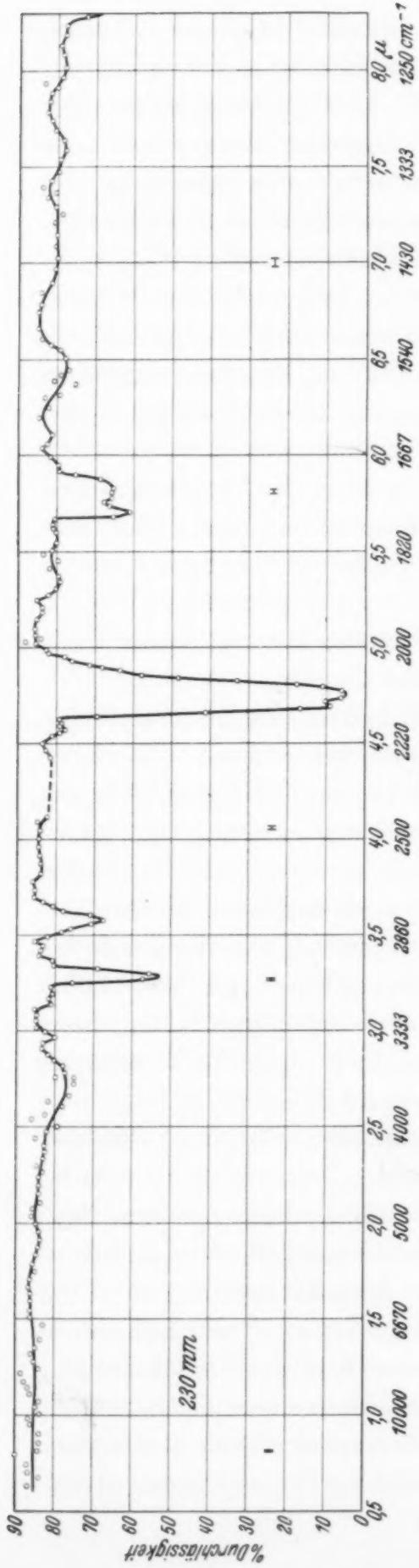
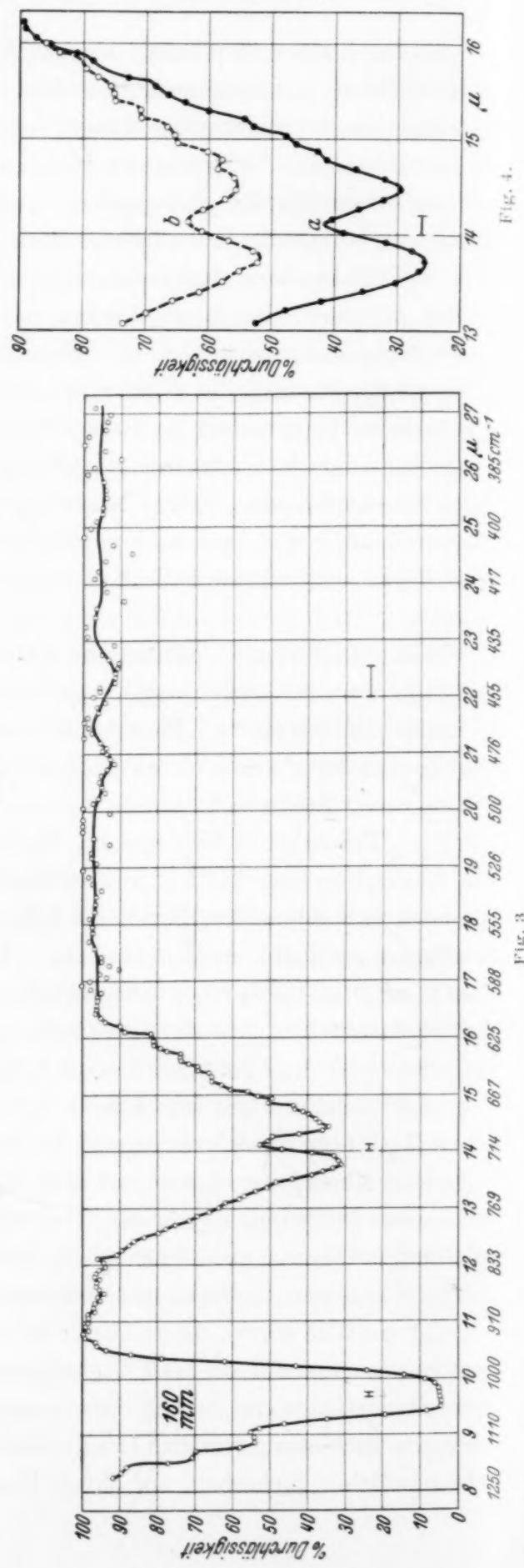


Fig. 2.



wenn die übrigen Banden mit hinreichender Intensität vorhanden sind und ihrerseits die genügende Konzentration des absorbierenden Gases verbürgen. Um endlich die Art der Verunreinigung festzustellen, wurden zu 180 mm Ozon 1,7 mm NO_2 beigemischt. In der Tat trat nunmehr eine Absorption von 50% bei $7,6 \mu$ ein! Hierdurch ist gezeigt, daß diese Bande, die in den meisten Arbeiten als Grundfrequenz des Ozons angesprochen wird, nicht dem Ozon, sondern dem N_2O_5 angehört.

$9,65 \mu$ (1037 cm^{-1}). Hier hat das Ozon in Übereinstimmung mit sämtlichen Autoren seine stärkste Absorption (Fig. 3). Diese Bande ist als eine der Grundfrequenzen des Ozons anzusehen. Leider reichte die Auflösung des Prismenspektrometers nicht aus, um mit Sicherheit zu entscheiden, ob es sich um eine Doppelbande handelt oder nicht. Jedoch sei für die Feinauflösung auf die Arbeit von Gerhard (l. c.) verwiesen, sowohl was die Bande bei $9,65 \mu$ als auch bei $4,75 \mu$ anbelangt.

$11,38 \mu$ (880 cm^{-1}). Sämtliche Messungen zeigten in diesem Bereich nicht die geringste Absorption. Da bereits Gerhard vermutete, daß es sich hier um eine Verunreinigung durch Stickoxyde handele, wurde eine künstliche Verunreinigung durch 1,7 mm NO_2 herbeigeführt. Die Bande trat nunmehr deutlich in die Erscheinung. Sie gehört also nicht dem Ozon, sondern dem N_2O_5 an.

$14,1 \mu$ (710 cm^{-1}). Fig. 3 zeigt diese neue Bande. Sie besitzt zwei ausgeprägte Minima bei $13,8$ und $14,4 \mu$. Da das Minimum bei $14,4 \mu$ den Verdacht nahelegt, daß es nicht reell, sondern nur durch Kohlensäureabsorption vorgetäuscht sein könnte, die fast an der gleichen Stelle liegt, wurde in zweifacher Hinsicht geprüft. Es wurden die beiden Minima an möglichst frischem Ozon aufgenommen (Fig. 4, Kurve a). Nach mehrtagigem Zerfall des Ozons wurden die beiden Minima erneut aufgenommen (Kurve b) und miteinander verglichen. Hätte das langwellige Minimum der Kohlensäure, das kurzwellige dem Ozon angehört, so hätten sich ihre relativen Intensitäten nach dem Ozonzerfall wesentlich gegeneinander verschieben müssen. Dies ist jedoch, wie die Figur zeigt, nicht im geringsten der Fall, sondern die Durchlässigkeit an beiden Stellen ist im gleichen Verhältnis gestiegen. Dieses Verhalten zeigt, daß beide Minima dem Ozon angehören. Um den Einfluß der Zimmerkohlensäure auszuschalten, wurde wieder, wie oben geschildert, die Meßreihenfolge vertauscht. Endlich wurde die ganze Bande auf ihren Ursprung aus Verunreinigungen durch das am meisten in Frage kommende N_2O_5 geprüft, indem wieder NO_2 zugesetzt wurde. Auch nach dem Zusatz zeigte sie keinerlei wesentliche Veränderungen, weder in Intensität noch Aussehen.

In dem Bereich langerer Wellen fand sich keine Stelle selektiver Absorption mehr, im besonderen nicht bei $18,9 \mu$ (528 cm^{-1}) und bei $22,7 \mu$ (440 cm^{-1}), wo von Gerhard bzw. Badger und Bonner (l. c.) Grundschwingungen angenommen werden. Oberhalb von 22μ etwa beginnen die Meßpunkte etwas zu streuen wegen der sehr geringen Intensität und der Absorption des KBr, die dort schon anfängt, sich deutlich bemerkbar zu machen. Bei noch längeren Wellen wurde nicht mehr gemessen, da einmal keine Prismen- und Fenstersubstanz mehr zur Verfügung stand, und zweitens eine Eigenfrequenz bei noch längeren Wellen höchst unwahrscheinlich ist, wie die folgende Diskussion zeigen wird.

Diskussion. Nach dem experimentellen Befund kann es keinem Zweifel unterliegen, daß die beiden intensiven Banden bei $14,1$ und $9,65 \mu$ Grundschwingungen sind. In der Tat gelingt es, alle anderen Banden als Ober- und Kombinationsschwingungen dieser beiden Banden darzustellen:

	μ beob.	cm^{-1} beob.	cm^{-1} ber.	
ν'	14,1	710	—	
ν''	9,65	1037	—	(I)
$\nu' + \nu''$	5,75	1740	1747	
$2\nu''$	4,75	2105	2074	
$\nu' + 2\nu''$	3,57	2800	2784	
$3\nu''$	3,28	3050	3111	

Da es, wie wir im folgenden sehen werden, kein befriedigendes Modell mit nur zwei aktiven Grundschwingungen gibt, ist man gezwungen, eine dritte Grundschwingung anzunehmen. Es liegt die Annahme nahe, daß dies die nächst intensivste Bande, nämlich die $4,75 \mu$ -Bande ist und daß diese nur zufällig nahezu die doppelte Frequenz besitzt wie die Bande bei $9,65 \mu$. Hierfür spricht auch das Intensitätsverhältnis beider Banden, das von der Größenordnung $1 : 2$ zu sein scheint, was für Ober- und Grundschwingung recht unwahrscheinlich ist.

In diesem Falle würde sich folgendes Schema ergeben:

	μ beob.	cm^{-1} beob.	cm^{-1} ber.	
ν'	14,1	710	—	
ν''	9,65	1037	—	(II)
$\nu' + \nu''$	5,75	1740	1747	
ν'''	4,75	2105	—	
$\nu' + \nu'''$	3,57	2800	2815	
$\nu'' + \nu'''$	3,28	3050	3142	

Für die Auffassung der $14,1 \mu$ -Bande als Doppelbande spricht, daß das aus dem Abstand der Minima berechnete mittlere Trägheitsmoment einen

Wert von $49 \cdot 10^{-40} \text{ cm}^2 \text{ g}$ ergibt, der gut mit den von Benedict angegebenen Werten übereinstimmt. Trotzdem muß man auch die Möglichkeit ins Auge fassen, daß die Bande bei $14,1 \mu$ nicht eine Doppelbande ist, sondern aus zwei nahe beieinander liegenden Banden (bei $14,4$ und $13,8 \mu$) besteht. Auch die durch Kombination mit dieser Bande entstehende Bande bei $5,7 \mu$ läßt sich in zwei Banden zerlegen. Die Deutung des Spektrums würde dann folgendermaßen aussehen:

	μ beob.	cm^{-1} beob.	cm^{-1} ber.	
ν'	14,4	695	—	(III)
ν''	13,8	725	—	
ν'''	9,65	1037	—	
$\nu' + \nu'''$	5,8	1724	1732	
$\nu'' + \nu'''$	5,7	1755	1762	
$2 \nu'''$	4,75	2105	2074	
$\nu' + 2 \nu'''$	3,57	2800	2769	
$\nu'' + 2 \nu'''$	3,28	3050	2799	
			3111	

Es ergibt sich in allen drei Fällen ein wesentlich anderes Schema der Grund- und Kombinationsfrequenzen als auf Grund der früheren Messungen. Die Diskussion über die Gestalt des Ozonmoleküls, die von Gerhard (l. c.), von Badger und Bonner (l. c.) und von Benedict (l. c.) durchgeführt wurde, muß daher von neuem in Angriff genommen werden.

Außer den Ultrarotmessungen müssen noch die Ergebnisse der Messungen im sichtbaren und ultravioletten Bandenspektrum herangezogen werden¹⁾. Aus diesen Messungen wird auf Eigenfrequenzen bei 435 cm^{-1} und in der Gegend von 300 cm^{-1} geschlossen. Die Ultrarotmessungen zeigen, daß außer den angegebenen Eigenfrequenzen bis 27μ , entsprechend 370 cm^{-1} , aktive Frequenzen jedenfalls nicht vorhanden sind. Ferner ergibt die Diskussion der Ultrarotmessungen keinen Anhaltspunkt für das Vorhandensein von Eigenschwingungen so niedriger Frequenz. Die Untersuchung über den Raman-Effekt an gelöstem Ozon von Sutherland und Gerhard²⁾ hat eine Andeutung einer Schwingungsfrequenz von 1280 cm^{-1} ergeben. Diese stimmt mit keiner sonst bekannten Frequenz überein. Ferner ist die mittlere Molwärme des Ozons in dem Intervall 300 bis 476° abs. von Lewis und v. Elbe³⁾ zu 10,94 cal bestimmt worden. Da es jedoch unbekannt ist, ob nicht schon bei diesen Temperaturen Elektronenzustände des Moleküls

¹⁾ Vgl. O. R. Wulf, O. R. Wulf u. H. Melvin und A. Jakowlewa u. V. Kondratjew, l. c. — ²⁾ G. B. B. M. Sutherland u. S. L. Gerhard, Nature **130**, 241, 1932. — ³⁾ B. Lewis u. G. v. Elbe, Journ. chem. Phys. **2**, 294, 1934.

angeregt werden, ist ein sicherer Schluß auf die Kernschwingungsenergie des Moleküls aus der Molwärme nicht möglich.

Wir betrachten im folgenden systematisch alle Möglichkeiten für die Gestalt des Moleküls:

1. Geradliniges Molekül. Es sind die beiden Fälle des symmetrischen und des unsymmetrischen Moleküls zu unterscheiden. Im symmetrischen Falle besitzt das Molekül zwei „Valenzschwingungen“, eine inaktive symmetrische und eine aktive antisymmetrische, außerdem eine aktive entartete „Deformations- oder Biegungsschwingung“. Es käme also nur das Schema I mit seinen zwei aktiven Grundschwingungen in Betracht. Die in diesem Fall gültigen Auswahlregeln schließen aber diese Deutung aus. Es dürfte nämlich keine Bande, die durch Kombination zweier aktiver Banden entsteht, selbst aktiv sein¹⁾. Weder $\nu' + \nu''$ noch $2\nu''$ dürften also auftreten.

Für das gestreckte unsymmetrische Molekül gelten diese Auswahlregeln nicht, und es sind beide Valenzschwingungen aktiv, also drei Grundschwingungen zu erwarten, von denen eine als Biegungsschwingung wesentlich langwelliger sein müßte als die beiden anderen. Man müßte also hier das Schema II zugrunde legen und die 14μ -Bande als Biegungsschwingung ansehen. Diese Deutung ist aber unwahrscheinlich, und zwar wegen der Struktur der Banden. Einzelne Banden, bei denen das elektrische Moment senkrecht zur Moleküllachse schwingt, insbesondere die Deformationsschwingung, müßten ausgeprägte Nullzweige haben, wie z. B. beim N_2O -Spektrum, was offensichtlich nicht der Fall ist. Auch müßten die Banden wie bei einem zweiatomigen Molekül aus äquidistanten Linien bestehen. Die Messungen von Gerhard geben zwar leider keine vollständige Auflösung der Banden, sind mit einer solchen Annahme aber wohl nicht zu vereinbaren.

2. Dreiecksgestalt des Moleküls. Hier wird man zunächst ein gleichseitiges Dreieck annehmen, das ja überhaupt bei gleichen Atomen am nächsten liegt. Bei einem solchen fallen von den drei Grundschwingungen eines dreiatomigen nichtlinearen Moleküls zwei zusammen, während die dritte, bei der sich die drei Atome in gleicher Phase auf den Winkelhalbierenden bewegen, nebst ihren Oberschwingungen inaktiv sein und die $\sqrt{2}$ -fache Frequenz besitzen muß. Es bleibt also nur eine aktive Grundschwingung, im Widerspruch zur Erfahrung, die mindestens zwei ergibt. Will man aber eine dieser beiden Banden nicht als Grundschwingung, sondern als Kombination mit einer inaktiven Schwingung deuten, so müßte diese inaktive

¹⁾ D. M. Dennison, Rev. Mod. Phys. **3**, 280, 1931.

Schwingung kurzwelliger als die aktive sein. Also würde sich die $9,6 \mu$ -Bande oder die $14,1 \mu$ -Bande nur als *Differenzton* ergeben, wobei die inaktive Schwingung bei $5,7 \mu$ liegen müßte. Diese Schwingung ist aber tatsächlich aktiv und steht weder zu $9,6 \mu$ noch zu $14,1 \mu$ im Verhältnis $1 : \sqrt{2}$.

Die nächst einfachste Annahme ist die eines gleichschenkligen Dreiecks. Ein solches besitzt drei voneinander verschiedene aktive Grundschwingungen, so daß wir das Schema II oder III zugrunde legen können. Außerdem hat man die Entscheidung zwischen einem „Valenzkraftsystem“ und einem „Zentralkraftsystem“ zu treffen.

Wir diskutieren zuerst das Dreiecksmolekül unter Zugrundelegung eines „Valenzkraftsystems“. Der Zusammenhang zwischen den Eigenfrequenzen und den Molekülkonstanten ist durch Formeln von Mecke¹⁾ gegeben. Eine Deutung durch ein Valenzkraftsystem ist nur möglich, wenn außer den beiden Valenzschwingungen $\nu(\sigma)$ und $\nu(\pi)$ eine Deformationsschwingung δ mit einer wesentlich geringeren Frequenz existiert (vgl. Fig. 5). Daher kommt nur das Schema II in Betracht. Die Rechnung ergibt reelle und annehmbare Werte für die Kraftkonstanten nur dann, wenn man den halben Winkel an der Spitze $\geqq 82^\circ$ annimmt. Man kommt dann also zu einem fast gestreckten Modell.

Der Schwingung $\nu(\sigma)$ entspricht die $4,75 \mu$ -Bande, der Schwingung $\nu(\pi)$ die $9,65 \mu$ -Bande. Diese Lösung ist deshalb wenig befriedigend, weil zu erwarten wäre, daß die $\nu(\pi)$ -Schwingung, die beim geradlinigen symmetrischen Modell inaktiv wird, bei der geringen Abweichung von der Geradlinigkeit verhältnismäßig schwach sein müßte. In Wirklichkeit ist sie intensiver als $\nu(\sigma)$ und auch als δ .

Bei der Behandlung eines dreiatomigen Moleküls auf Grund eines Zentralkraftsystems können wir die von Bjerrum und von Dennison²⁾ abgeleiteten Formeln benutzen. Mit den Frequenzen des Schema III ergeben sie vier reelle Lösungen. In der folgenden Tabelle ist die Zuordnung der Banden zu den Grundschwingungen ν_1 , ν_2 , ν_3 , der halbe Winkel an der Spitze α und das Verhältnis der Kraftkonstanten K/K' angegeben (vgl. Fig. 5):

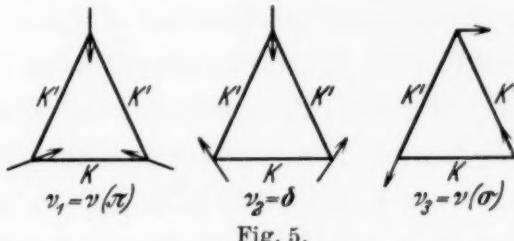


Fig. 5.

¹⁾ R. Mecke, ZS. f. phys. Chem. (B) **16**, 421, 1932. — ²⁾ N. Bjerrum, Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 737, 1914; D. M. Dennison, Phil. Mag. **1**, 195, 1926.

r_1	r_2	r_3	α	K/K'
$9,65\mu$	$13,8\mu$	$14,4\mu$	$21,5^0$	$0,75$
			$32,5$	$1,42$
$9,65\mu$	$14,4\mu$	$13,8\mu$	$25,25$	$0,72$
			$35,5$	$1,34$

Zwei Lösungen entsprechen also spitzwinkligen, zwei stumpfwinkligen Dreiecken. Wenig befriedigend ist, daß in allen vier Fällen für die näher aneinander liegenden Atome die Kraftkonstante kleiner ist als für die entfernteren. Das war auch bei dem von Gerhard vorgeschlagenen Modell der Fall und wird schon von Badger und Bonner als unwahrscheinlich hingestellt.

Bei der ersten und dritten Lösung liegt die Achse des kleinsten Trägheitsmomentes parallel zur Symmetrielinie des Moleküls, bei der zweiten und vierten Lösung senkrecht dazu. Daraus ergibt sich, daß im ersten und dritten Falle die σ -Schwingung eine Doppelbande, die π -Schwingungen Banden mit Zentralzweig ergeben müssen, während im zweiten und vierten Falle das Umgekehrte gilt. Da aber der Charakter keiner der Banden völlig sicher ist, ist hieraus keine Entscheidung zu gewinnen.

Für das Schema II, bei dem die Bande bei $4,75 \mu$ als Grundschwingung angenommen wird, ergibt sich nur bei einer bestimmten Zuordnung der beobachteten Grundschatzung zu den drei Normalschwingungen eine reelle Lösung. Diese Zuordnung ist $r_1 : 4,75\mu$, $r_2 : 9,6 \mu$, $r_3 : 14,1 \mu$. Die Lösung ergibt ein spitzwinkliges Dreieck, der halbe Winkel an der Spitze ist $19,5^0$. Daraus folgt für das Verhältnis des mittleren zum kleinsten Hauptträgheitsmoment der Wert 2,68. Er weicht von dem Wert 11, den Benedict aus der Gestalt der Einhüllenden der $9,6 \mu$ -Bande abschätzt, erheblich ab, doch ist diese Schätzung wohl ziemlich unsicher. Sind K und K' die Kraftkonstanten in der aus Fig. 5 ersichtlichen Zuordnung, so ergibt sich

$$K/K' = 5,3.$$

Das Atom an der Spitze ist also erheblich schwächer gebunden als die Basisatome untereinander, was mit der leichten Abtrennbarkeit des einen Atoms gut stimmt. Besonders befriedigend an dieser Lösung ist auch, daß im Gegensatz zu der oben diskutierten Lösung hier die entfernteren Atome auch die schwächere Bindung besitzen.

Bei der $4,75 \mu$ -Schwingung hat das Atom an der Spitze nur eine geringe Amplitude. Dementsprechend ist diese Eigenschwingung die schwächste der drei Grundschatzungen. Hiermit hängt es auch zusammen, daß man für die Schwingung der beiden Basisatome allein — ohne das Atom

an der Spitze — eine nur wenig abweichende Wellenlänge, nämlich $4,78 \mu$ bekommt. Diese Schwingung muß, da die Bindung der Basisatome durch das lose gebundene dritte Atom nicht sehr beeinflußt werden kann, von der Größenordnung der Schwingungsfrequenz des Sauerstoffmoleküls sein. In der Tat ergibt sich aus dem Bandenspektrum des Sauerstoffs für den Grundzustand des Moleküls eine Schwingungsfrequenz¹⁾, der die Wellenlänge $6,3 \mu$ entspricht.

ν_1 und ν_2 sind π -Schwingungen, ν_3 ist eine σ -Schwingung. Da die Symmetrielinie die Achse des kleinsten Trägheitsmomentes ist, müssen ν_1 und ν_2 einen Zentralzweig besitzen, während ν_3 eine Doppelbande sein muß. Das letztere ist nach unseren Messungen unzweifelhaft richtig. Nach den Messungen von Gerhard besitzt ν_1 offenbar einen Zentralzweig, während ν_3 verschiedene Auffassungen zuläßt. Es erscheint uns durchaus möglich, daß von Gerhard bei $9,62 \mu$ gefundene mittlere Maximum als Zentralzweig zu deuten. Ferner ist nach unseren Messungen die Kombinationsschwingung $\nu_2 + \nu_3 (5,7 \mu)$ offenbar eine Doppelbande, wie zu erwarten. Über die anderen Banden läßt sich nichts aussagen. Als mittlere Molwärme im Intervall 300 bis 476° abs. ergibt sich für dieses Modell der Wert 9,8 cal.

Hiernach möchten wir die letzte Lösung für die wahrscheinlichste halten.

Wir danken der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Mittel zur Beschaffung der Registertrommel und der Bromkaliplatten.

Berlin, 1. Physikalisches und physikalisch-chemisches Institut der Universität, im August 1934.

¹⁾ H. A. Stuart, „Molekülstruktur“, Tabelle 95.

Über das Rotationsschwingungsspektrum des Acetylens (C_2H_2).

Von **G. Herzberg** und **J. W. T. Spinks** in Darmstadt.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 9. August 1934.)

Mit Hilfe der neuen Agfa-Infrarot-Platten wird eine C_2H_2 -Bande bei $1,174 \mu$ photographisch aufgenommen und genau vermessen. Außerdem werden die schon früher untersuchten Banden bei $1,016$ und $1,037 \mu$ neu aufgenommen und gemessen. Dabei werden in dem Gebiet $1,04 \mu$ noch zwei weitere, bisher unbekannte schwache Banden gefunden, von denen die eine keinen Intensitätswechsel zeigt. Die Messungen der drei intensiven Banden sind genau genug, um den bisher noch nicht untersuchten Einfluß der Streckung des Moleküls durch die Rotation genauer zu verfolgen. Außerdem ergeben sich dadurch sehr genaue Werte für die Rotationskonstanten (Trägheitsmoment). — Durch die genaue Bestimmung der Nulllinie der $1,174 \mu$ -Bande und die in einer besonderen Arbeit von uns durchgeführte Untersuchung des C_2HD -Spektrums ergibt sich ferner, daß die frühere Einordnung der C_2H_2 -Banden von Sutherland und Mecke nicht richtig sein kann. Es wird eine neue Einordnung angegeben, die zum Teil mit der von Lochte-Holtgreven und Eastwood übereinstimmt. Auf Grund derselben werden die anharmonischen Konstanten des C_2H_2 neu abgeleitet. Bei den beiden neuen schwachen Banden bei $1,04 \mu$ sind die Querschwingungen des C_2H_2 beteiligt.

A. Einleitung. Das Absorptionsspektrum des Acetylens ist bekanntlich im photographisch zugänglichen Ultrarot zuerst von Mecke und seinen Mitarbeitern¹⁾ untersucht worden. Später haben Hedfeld und Lueg²⁾ sowie Lochte-Holtgreven und Eastwood³⁾ das Spektrum weiter im Ultrarot untersucht. Wir haben nun eine neue noch weiter im Ultrarot liegende Bande bei $1,174 \mu$ photographieren und genau vermessen können. Außerdem haben wir die beiden Banden bei $1,016$ und $1,037 \mu$, die schon von Hedfeld und Lueg gefunden wurden, neu gemessen, da sich zeigte, daß die Hedfeld-Luegschen Messungen für eine genaue Bestimmung der Rotationskonstanten nicht ausreichten. Dabei fanden wir auch noch zwei neue schwache Banden, die der starken $1,037 \mu$ -Bande überlagert sind. Ferner war es durch unsere Messungen möglich, sowohl die Abhängigkeit der Rotationskonstanten B (bzw. des Trägheitsmomentes) von der Schwingung als auch den Einfluß der Zentrifugalkraft auf die Rotationsniveaus genauer zu verfolgen. Schließlich ergab sich eine neue Deutung

¹⁾ K. Hedfeld u. R. Mecke, ZS. f. Phys. **64**, 151, 1930; W. H. J. Childs u. R. Mecke, ebenda, S. 169; R. Mecke, ebenda, S. 173. — ²⁾ K. Hedfeld u. P. Lueg, ZS. f. Phys. **77**, 446, 1932. — ³⁾ W. Lochte-Holtgreven u. E. Eastwood, ZS. f. Phys. **79**, 450, 1932.

der Schwingungsstruktur des ultraroten C_2H_2 -Spektrums, die gesicherter als die bisherige zu sein scheint.

B. Die Aufnahmen. Die Aufnahmen erfolgten mit derselben Apparatur wie die der zweiten Oberschwingung von HCl ¹⁾. Das benutzte C_2H_2 wurde einer Stahlflasche mit „Narcylen“ der Firma Böhringer und Sohn, Niederingheim, entnommen²⁾. Dieses Narcylen ist das für narkotische Zwecke besonders gereinigte C_2H_2 , das für spektroskopische Arbeiten sehr geeignet ist.

Während die meisten Aufnahmen bei 4 m Schichtdicke und 1 Atm. Druck gemacht wurden, wurden einige Aufnahmen der kurzwelligen schon von Hedfeld und Lueg gemessenen Banden auch bei niedrigerem Druck (150 mm) gemacht, da dann, wie sich in einer Untersuchung von H. Verleger und dem einen von uns gezeigt hat, die Linien wesentlich schärfer sind.

Bei nicht überlagerten Linien von nicht zu kleiner Intensität ist die Genauigkeit im allgemeinen $\pm 0,02 \text{ cm}^{-1}$. Daher ist im folgenden, um Aufrundungsfehler zu vermeiden, noch die dritte Stelle nach dem Komma angegeben.

C. Die Rotationsstruktur. In Fig. 1 ist die neu gefundene Bande bei $1,174 \mu$ im Spektrogramm wiedergegeben. Wie die anderen bisher



Fig. 1. C_2H_2 -Bande bei $1,174 \mu$.

bekannten C_2H_2 -Banden hat sie einen *einfachen P- und R-Zweig mit Intensitätswechsel*: Tabelle 1 enthält die auf Vakuum reduzierten Wellenzahlen der Linien der drei gemessenen Banden³⁾. Linien, die durch andere überlagert sind, sind durch ein ü gekennzeichnet, solche, die sehr schwach sind, durch 0. Die Genauigkeit dieser Linien ist natürlich wesentlich geringer.

In Tabelle 2 sind die *Kombinationsdifferenzen* $\Delta_2F''(J) = R(J-1) - P(J+1)$ für den unteren Zustand zusammengestellt. Die Differenzen, die aus schwachen oder überlagerten Linien gebildet sind, sind eingeklammert. Abgesehen von diesen ist die Übereinstimmung meistens innerhalb $\pm 0,04 \text{ cm}^{-1}$. Die fünfte Spalte enthält die Mittelwerte.

¹⁾ G. Herzberg u. J. W. T. Spinks, ZS. f. Phys. **89**, 474, 1934. —

²⁾ Wir sind der Firma Böhringer u. Sohn für ihr Entgegenkommen bei der Lieferung des Narcylens sehr zu Dank verpflichtet. — ³⁾ Hedfeld und Lueg (l. c.) geben in ihrer Tabelle der Bandenlinien sowohl die Wellenlängen als auch die Wellenzahlen der beiden Banden $1,016$ und $1,037 \mu$ an. Nach ihrer Angabe handelt es sich um λ (Luft) und ν (Vakuum). Tatsächlich ist aber λ (Vakuum) an Stelle von λ (Luft) angegeben.

Tabelle 1. Wellenzahlen (ν_{vac}) der Linien der intensiven Banden bei 1.174, 1.037 und 1.016 μ .

J	Bande 1,174 μ $\nu_0 = 8512,19 \text{ cm}^{-1}$		Bande 1,037 μ $\nu_0 = 9639,82 \text{ cm}^{-1}$		Bande 1,016 μ $\nu_0 = 9835,13 \text{ cm}^{-1}$	
	R (J)	P (J)	R (J)	P (J)	R (J)	P (J)
0	8514,311	—	9642,084	—	9837,524	—
1	16,660	8509,759	44,363	9637,439	39,706	9832,711
2	18,918	07,449	46,630	35,173	41,922	30,563
3	21,156	04,929	48,831	32,635	44,145	27,975
4	23,341	02,472	51,017	30,069	46,300	25,428
5	25,410	8499,975	53,167	27,680	48,428	22,993
6	27,539	97,369	55,240	25,129	50,478	20,459
7	29,585	94,826	57,308	22,543	52,559	17,839
8	31,580	92,223	59,336	20,001	54,604	15,190
9	33,568	89,564	61,294	17,303	56,561	12,581
10	35,523	86,858	63,253	14,630	58,500	09,850
11	37,390	84,132	65,156	11,906	60,377	07,172
12	39,269	81,373	67,060	09,182	62,233	04,385
13	41,097	78,604	68,889	06,364	64,051	01,571
14	42,922	75,740	70,708	03,547	65,816	9798,717
15	44,645	72,900	72,454	00,684	67,587	95,836
16	46,382	69,994	74,172	9597,796	69,270	92,930
17	48,018	67,056	75,845	94,848	70,939	89,950
18	49,622	63,997	77,457	91,863	72,550	87,027
19	51,258	61,043	79,134	88,863	74,128	83,900
20	52,791	57,926 ⁰	80,656	85,789	75,625	80,841 ⁰
21	54,293	54,854	82,230	82,745	77,175	77,753
22	55,744 ⁰	51,719 ⁰	83,728	79,620	78,650 ⁰	74,686 ⁰
23	57,216	48,541	85,167	76,469	80,074	71,300 μ
24	58,639 ⁰	45,340 ⁰	86,571	73,281	81,478 ⁰	68,199 ⁰
25	59,989	42,280 ⁰	87,962	70,042	82,774 ⁰	65,027 ⁰
26	61,338 ⁰	—	89,292	66,587 μ	—	62,360 ⁰
27	62,664 ⁰	—	90,618	63,515	85,353 ⁰	—
28	—	—	91,982	60,248	—	—
29	—	—	93,089	56,805	—	—
30	—	—	—	53,398 ⁰	—	—
31	—	—	95,374 ⁰	49,871 ⁰	—	—

In Fig. 2 sind die Abweichungen der $\Delta_2 F''(J)$ -Werte von der Geraden $4,7(J + \frac{1}{2})$ aufgetragen (vgl. Spalte 6 der Tabelle 2). Für den

starren Rotator müßte die Kurve eine nahezu durch den Nullpunkt gehende Gerade sein. Tatsächlich ist eine deutliche Krümmung zu erkennen, die von der Unstarrheit des Moleküls herrührt und in der üblichen Weise durch

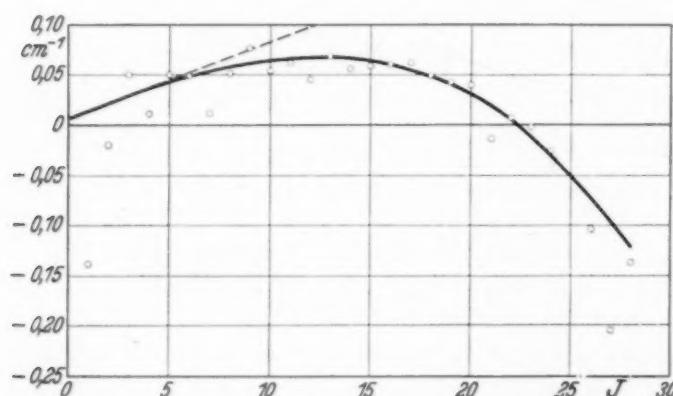


Fig. 2. Abweichungen der $\Delta_2 F''$ -Werte vom geradlinigen Verlauf.

ein Glied $-DJ^2(J+1)^2$ in der Formel für die Rotationsenergie berücksichtigt wird. Es ergibt sich aus Fig. 2

$$D = 1,83 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}.$$

Die ausgezogene Kurve in Fig. 2 ist mit diesem D -Wert gezeichnet¹⁾. Die Genauigkeit der früheren Messungen reichte zu einer solchen D -Bestimmung nicht aus.

Tabelle 2.

Kombinationsdifferenzen $A_2F''(J) = R(J-1) - P(J+1)$ für den Grundzustand des C_2H_2 .

J	Band 1,174 μ	Band 1,037 μ	Band 1,016 μ	Mittel	Mittel $- 4,7(J + 1/2)$
1	6,862	6,911	6,961	6,912	- 0,138
2	11,731	11,728	11,731	11,730	- 0,020
3	16,446	16,561	16,494	16,500	+ 0,050
4	21,181	21,151	21,152	21,161	+ 0,011
5	25,972	25,888	25,841	25,900	+ 0,050
6	30,584	30,624	30,589	30,599	+ 0,049
7	35,316	35,239	35,288	35,261	+ 0,011
8	40,021	40,005	39,978	40,001	+ 0,051
9	44,722	44,706	44,754	44,727	+ 0,077
10	49,436	49,388	49,389	49,404	+ 0,054
11	54,150	54,071	54,115	54,112	+ 0,062
12	58,786	58,792	58,806	58,795	+ 0,045
13	63,529	63,513	63,516	63,519	+ 0,069
14	68,197	68,205	68,215	68,206	+ 0,056
15	72,928	72,912	72,886	72,909	+ 0,059
16	77,589	77,606	77,637	77,611	+ 0,061
17	82,385	82,309	82,243	82,312	+ 0,062
18	86,975	86,982	87,039	86,999	+ 0,049
19	91,696	91,668	91,709	91,691	+ 0,041
20	96,404	96,389	96,375	96,389	+ 0,039
21	(101,072)	101,036	(100,939)	101,036	- 0,014
22	105,752	105,761	(105,875)	105,757	+ 0,007
23	(110,404)	110,447	(110,451)	110,447	- 0,003
24	(114,936)	115,125	(115,047)	115,125	- 0,025
25	—	(119,984)	(119,118)	(119,407)	—
26	—	124,447	—	124,447	- 0,103
27	—	129,044	—	129,044	- 0,206
28	—	133,813	—	133,813	- 0,137
29	—	(138,584)	—	(138,584)	—
30	—	(143,218)	—	(143,218)	—

¹⁾ Es ist auffällig, daß die beiden ersten A_2F'' -Werte ($J = 1$ und 2) in Fig. 2 Punkte ergeben, die merklich unter der Abszissenachse liegen, obwohl die drei Werte, aus denen das Mittel gebildet ist, ziemlich gut unter sich übereinstimmen. Es kann jedoch nicht mit Sicherheit gesagt werden, daß diese Abweichungen reell sind, da in der Nähe der Nullstelle bei allen Banden eine Überlagerung durch eine andere schwächere Bande stattfindet, die die Wellenlängen systematisch fälschen kann, insbesondere da die ersten Linien nicht sehr stark sind.

Kürzlich wurde auch bei HCN¹⁾ eine solche Bestimmung des Einflusses der Zentrifugalkraft durchgeführt. In beiden Fällen ist der aus den Messungen abgeleitete D -Wert größer, als sich nach der für zweiatomige Moleküle gültigen Kratzerschen Formel $D = \frac{4B^3}{\omega^2}$ ergibt, wenn man für ω die kleinste Valenzfrequenz einsetzt (im vorliegenden Falle: $D_{\text{ber.}} = 1,67 \cdot 10^{-6}$ gegenüber $D_{\text{beob.}} = 1,83 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$). Das ist, wie l. c. gezeigt, theoretisch verständlich.

Mit dem obigen D -Wert ist in der bei zweiatomigen Molekülen üblichen Weise aus den $\Delta_2 F''$ -Werten die *Rotationskonstante* B''_0 ermittelt worden. Es ergab sich $B''_0 = 1,17692 \text{ cm}^{-1}$. Die Rotationskonstanten B' für die verschiedenen oberen Zustände wurden nicht aus den entsprechenden Kombinationsdifferenzen $\Delta_2 F'$ ermittelt, sondern, was genauer ist, nach Mecke (l. c.) aus

$$\frac{1}{2}(R(J) + P(J)) = r_0 + B' + (B' - B'')J(J+1)^2$$

Die so erhaltenen $(B' - B'')$ -Werte sind sehr genau, genauer als der Absolutwert von B'' selbst. Daher sind die in Tabelle 3 zusammengestellten B -Werte *relativ zueinander genauer* (bis auf wenige Einheiten der letzten angegebenen Stelle) *als dem Absolutwert nach*. Insgesamt können die B -Werte noch um bis zu $\pm 0,0001$ zu verschieben sein. In Tabelle 3 sind außer den hier neu bestimmten B -Werten auch die von Hedfeld und Mecke (l. c.) errechneten für die oberen Zustände der Banden $13,7 \mu$, $7,5 \mu$ und $0,789 \mu$ eingetragen, die etwas weniger genau sind³⁾.

Tabelle 3. Rotationskonstanten des C₂H₂.

Banden	v_1	v_2	v_3	v_4	v_5	B (cm^{-1})	α (cm^{-1})
	0	0	0	0	0	1,176 92*	
13,7 μ	0	0	0	1	0	1,176 91 nach Hedfeld	
7,5 μ	0	0	0	1	1	1,179 41 und Mecke	$\alpha_4 + \alpha_5 = -0,0025$
1,174 μ	1	1	1	0	0	1,158 16*	$\alpha_1 = 0,00617$
1,037 μ	0	0	3	0	0	1,158 55*	$\alpha_3 = 0,00613$
1,034 μ	1	1	1	0	2	1,164 4	$\alpha_5 = -0,0031$
1,016 μ	0	2	1	0	0	1,157 86*	$\alpha_2 = 0,00647$
0,789 μ	0	1	3	0	0	1,151 7 nach Hedfeld und Mecke	
						$D = 1,83 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$	

¹⁾ G. Herzberg u. J. W. T. Spinks, im Erscheinen. — ²⁾ Die weiteren Glieder würden $-(D' - D'')J^2(J+1)^2 - 4D'(3J^2 + 3J + 1)$ lauten. Da die D -Werte für die verschiedenen Schwingungsniveaus sich nicht merklich unterscheiden können, spielt diese Korrektion hier bei der Berechnung der $(B' - B'')$ keine Rolle. — ³⁾ Dabei wurde der von uns abgeleitete B''_0 -Wert zugrunde gelegt und nur die Hedfeld-Meckeschen $(B' - B'')$ -Werte benutzt.

Schon Hedfeld und Lueg fanden, daß besonders bei der $1,037 \mu$ -Bande an den Enden der Zweige die Struktur der Banden unregelmäßig zu werden scheint. Tatsächlich zeigt sich, daß an beiden Seiten sich über die Ausläufer der $1,037 \mu$ -Bande je ein Zweig einer anderen, viel schwächeren Bande mit anderen Abständen überlagert. Diese Zweige sind in Tabelle 4 angegeben¹⁾. Beide Zweige waren bei genauer Betrachtung im Mikroskop ohne weiteres herauszufinden. Sie sind allerdings wesentlich schwächer als die der Hauptbande. Besonders bemerkenswert ist die Tatsache, daß der langwellige Zweig keinen Intensitätswechsel zeigt, während der kurzwelligere ihn wohl zeigt. Schon daraus folgt, daß die beiden Zweige nicht etwa derselben Bande angehören. Es handelt sich also um zwei verschiedene neue C_2H_2 -Banden, und zwar ist in einem Falle (langwelligere Bande) nur der P-Zweig, im anderen Falle nur der R-Zweig gemessen. Daß die anderen Zweige nicht beobachtet sind, kann darin begründet sein, daß an der Stelle, wo sie zu erwarten sind, die sehr intensiven und daher ziemlich breiten Linien der Hauptbande liegen, wodurch schwache zwischenliegende Linien leicht verdeckt werden. An einzelnen Stellen, insbesondere im Gebiet der Nullücke der Hauptbande, treten im übrigen tatsächlich verschiedene nicht zur Hauptbande gehörige Linien auf, die wahrscheinlich diesen Zweigen angehören.

Unter der wohl sicherlich zutreffenden Annahme, daß der B-Wert des unteren Zustandes dieser beiden schwachen Banden nahezu gleich dem obigen B''_0 sein muß (wenn er nicht überhaupt mit ihm identisch ist), kann man durch Extrapolation der beobachteten Zweige einen angenäherten Wert für die Nulllinien r_0 der Banden und die Numerierung der einzelnen

Tabelle 4.
Wellenzahlen (r_{vac}) der Linien der schwachen Banden bei $1,034$ und $1,041 \mu$.

J	Bande $1,034 \mu$ $r_0 = 9667,9 \text{ cm}^{-1}$		Bande $1,041 \mu$ $r_0 = 9602,6 \text{ cm}^{-1}$	
	$R(J)$	$P(J)$	$R(J)$	$P(J)$
4	9679,13 (5) ü		9593,04 (00)	
5	81,55 (0,5)		90,60 (0)	
6	83,73 (1,5) ü		88,00 (0)	
7	85,85 (1)		85,42 (1)	
8	87,96 (3) ü		82,75 (4) ü	
9	90,01 (1)		80,10 (1)	
10	91,98 (0,5) ü		77,41 (1)	
11	94,12 (1,5)		74,71 (1)	
12	96,18 (0)		71,95 (1)	
13	98,05 (1,5)		69,16 (0,5)	
14	9700,12 (0)		66,59 (1) ü	
15	9702,02 (1)		9563,52 (2) ü	
16	03,86 (0)		60,68 (0,5)	
17	05,83 (0,5)		57,69 (0,5)	
18	—		54,72 (0,5)	
19	09,52 (0,5)		51,71 (0)	
20	—		48,76 (0)	
21	13,31 (0)		45,60 (0)	
22	—		42,85 (0)	
23	17,02 (00)		39,47 (0)	
24	—		36,09 (00)	
25	—		32,87 (00)	

¹⁾ Da es sich durchweg um schwache Linien handelt, ist eine Dezimale weniger angegeben als bei den starken Banden.

Linien erhalten, denn es muß der Abstand $v_0 - P(1) = 2 B''_0$ sein. Die erhaltenen Zahlenwerte sind in Tabelle 4 mit eingetragen.

Aus der Tatsache des fehlenden Intensitätswechsels der langwelligeren Bande folgt sofort, daß der *untere Zustand* derselben *nicht der Grundzustand des C₂H₂* sein kann. Es muß sich vielmehr um ein Analogon zu einem $\Pi - \Pi$ -Übergang bei einem zweiatomigen Molekül mit gleichen Kernen handeln, bei dem jede Linie in Wirklichkeit ein enges Dublett aus einer schwachen und einer starken Komponente ist (A -Verdopplung). Bei mehratomigen Molekülen kann dies bekanntlich auch im Rotationsschwingungsspektrum auftreten, wenn *im oberen und unteren Zustand eine Querschwingung angeregt* ist, denn dann tritt ja im allgemeinen ein *Drehimpuls der Schwingung um die Kernverbindungsleitung* auf, der für die Bandenstruktur zu genau analogen Erscheinungen führt wie ein Elektronendrehimpuls bei Elektronenbandenspektren. Bei solchen Übergängen ist nun ein *schwacher Q-Zweig* zu erwarten. Tatsächlich liegt an der für v_0 extrapolierten Stelle eine schwache Linie, die allerdings nicht unter dem Mikroskop gemessen werden konnte.

Übrigens haben schon Lochte-Holtgreven und Eastwood versucht, eine in der Nähe der Nulllinie der Hauptbande auftretende, schwache Linie, die wir ebenfalls fanden, als *Q-Zweig* einer Bande von demselben Typus wie oben zu deuten. Jedoch ist der zugehörige *P*- und *R*-Zweig nicht beobachtet, obwohl sie von den Linien der Hauptbande (insbesondere bei unseren Aufnahmen bei niedrigem Druck) hätten getrennt werden können. Wir möchten es deshalb für wahrscheinlicher halten, daß diese Linie zusammen mit einigen anderen zu dem *P*- bzw. *R*-Zweig der beiden neuen, von uns gefundenen schwachen Banden gehört.

Entsprechende schwache Banden, bei denen im oberen und unteren Zustand eine Querschwingung einfach angeregt ist, sollten auch neben den anderen C₂H₂-Banden auftreten. Tatsächlich fanden Hedfeld und Lueg bei allen genügend intensiven Banden ähnliche „Störungen“ an den Ausläufern, die sicherlich so zu deuten sind¹⁾. Leider liegen darüber keine genaueren Messungen vor. Die Intensität sollte bei Zimmertemperatur etwa 10% von der der Hauptbande betragen, was mit den Beobachtungen nicht in Widerspruch ist.

¹⁾ Anmerkung bei der Korrektur. Aufnahmen bei größerer Schichtdicke (11 m), die inzwischen gemacht wurden, zeigen sowohl bei der 1,016 μ wie bei der 0,789 μ -Bande ganz deutlich die Zweige dieser schwachen Banden, die einer Anregung der Querschwingung im oberen und unteren Zustand entsprechen.

Die auf der kurzweligen Seite der Hauptbande liegende schwache Bande zeigt, wie erwähnt, Intensitätswechsel. Außerdem hat sie, wie die zweite Differenz der Wellenzahlen der Linien zeigt, ein merklich anderes ($B' - B''$) als die Hauptbande (0,0125 gegenüber 0,01838). Dies beides schließt eine ähnliche Deutung wie bei der langwelligeren Bande aus. Sehr wahrscheinlich ist diese Bande als $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + 2\nu_5$ zu deuten (vgl. den folgenden Abschnitt). Das ist in Übereinstimmung mit der Struktur der Bande (Intensitätswechsel, kein Q -Zweig) und mit der Tatsache, daß der B -Wert für den oberen Zustand (wiederum aus dem $(B' - B'')$ berechnet, siehe Tabelle 3) merklich größer ist, als für die $1,174\mu$ -Bande; denn nach Hedfield und Mecke zeigt die $7,5\mu$ -Bande, daß die Querschwingungen eine Erhöhung der B -Werte ergeben.

Die B -Werte eines linearen mehratomigen Moleküls in einem bestimmten Elektronenzustand müssen sich in erster Näherung darstellen lassen durch

$$B = B_0 - \sum \alpha_i v_i,$$

wobei über sämtliche Schwingungen i zu summieren ist. Aus den vier mit einem * versehenen B' -Werten der Tabelle 3 läßt sich α_1, α_2 und α_3 sehr genau ermitteln¹⁾ (vgl. Tabelle 3). Errechnet man damit den B' -Wert für den oberen Zustand der Bande bei $0,7886\mu$, so erhält man 1,15202, während 1,1516 beobachtet ist. Die Abweichung ist etwas größer als der mögliche Fehler des angegebenen Wertes²⁾. Das kann wohl nur dadurch erklärt werden, daß in dem obigen allgemeinen Ausdruck für B noch kleine quadratische Glieder in v hinzuzufügen sind.

Angenäherte Werte für α_5 und $\alpha_4 + \alpha_5$ erhält man aus den B' -Werten der weniger genau gemessenen Banden bei $1,034$ und $7,5\mu$. Sie sind ebenfalls in Tabelle 3 eingetragen. Der Wert für α_4 , der sich danach ergibt, ist $+0,0006$, also von Null nicht sicher zu unterscheiden. In Übereinstimmung damit ist bei der $18,7\mu$ -Bande (ν_4) eine Konvergenz der Linien nicht gefunden worden ($(B' - B'') = 0$.)

Aus der Rotationskonstanten B_0 ergibt sich nach der Formel

$$I = \frac{27,66 \cdot 10^{-40}}{B},$$

das Trägheitsmoment des C_2H_2 im Grundzustand zu:

$$I_0 = 23,502 \cdot 10^{-40} \text{ g cm}^2.$$

¹⁾ Über die Numerierung der einzelnen Schwingungen siehe Fig. 3 im folgenden Abschnitt. — ²⁾ Die Abweichung würde bei einer anderen Deutung der einzelnen Banden (z. B. nach Sutherland, siehe weiter unten) wesentlich größer werden.

Die *Rotationskonstante* B_e für den nicht realisierten völlig schwingungslosen Zustand ist

$$B_e = B_0 + \sum \alpha_i \cdot 1/2,$$

wobei die entarteten Schwingungen doppelt zu zählen sind. Mit den obigen α -Werten ergibt sich:

$$B_e = 1,1838 \text{ cm}^{-1}.$$

Wegen der geringen Genauigkeit von $(\alpha_4 + \alpha_5)$ ist dieser Wert wesentlich weniger genau, als der obige für B_0 . Für I_e folgt:

$$I_e = 23,865 \cdot 10^{-24} \text{ g cm}^2.$$

Aus dem Trägheitsmoment des C_2H_2 können die *Einzelkernabstände* nicht berechnet werden, denn es liefert nur *eine* Beziehung für die beiden Abstände C—H und C—C. Eine zweite Beziehung und damit eine

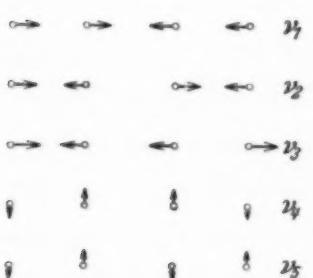


Fig. 3. Normalschwingungen des C_2H_2 .

Bestimmung der Einzelwerte kann man erhalten durch *Untersuchung des C_2HD -Spektrums*. Darüber wird in einer folgenden Arbeit berichtet werden.

D. Die Schwingungsstruktur. In Fig. 3 sind die *Normalschwingungen* des C_2H_2 mit den Dennisonschen Bezeichnungen veranschaulicht. Die Deutung der verschiedenen beobachteten Banden durch diese Normalschwingungen ist schon vielfach diskutiert worden. Bei den ersten Deutungen

von Mecke und Hedfeld und Lueg (l. c.) wurden die *Dennisonschen Auswahlregeln*¹⁾ nicht beachtet. Diese sind in dem folgenden Schema enthalten, in dem die ersten beiden Zeilen die Bedingungen dafür angeben, daß eine \parallel -Bande (kein oder nur schwacher Q-Zweig) auftritt und die beiden nächsten Zeilen, daß eine \perp -Bande (starker Q-Zweig) auftritt. l ist die Quantenzahl des Drehimpulses der Querschwingungen ν_4 und ν_5 um die Molekülachse.

	Δv_3	Δv_4	Δv_5	$ \Delta l_4 $
\parallel -Bande	ungerade	gerade	gerade	$= \Delta l_5 $
\parallel -Bande	gerade	ungerade	ungerade	$= \Delta l_5 $
\perp -Bande	gerade	ungerade	gerade	$= \Delta l_5 \pm 1$
\perp -Bande	ungerade	gerade	ungerade	$= \Delta l_5 \pm 1$

v_1 und v_2 können sich beliebig ändern.

¹⁾ D. M. Dennison, Rev. Mod. Phys. 3, 280, 1931.

Diese Auswahlregeln beruhen auf der Symmetrie des C_2H_2 -Moleküls. Sie müssen ebenso streng gelten, wie die entsprechenden bei zweiatomigen Molekülen¹⁾.

Von Lochte-Holtgreven und Eastwood (l. c.) wurden die Dennisonischen Auswahlregeln bis auf eine nicht sehr wichtige Ausnahme bei ihrer Deutung berücksichtigt. Bei ihnen war jedoch die zahlenmäßige Übereinstimmung der beobachteten Nulllinien der Banden mit den abgeleiteten Formeln sehr schlecht. Deshalb wurde von Sutherland²⁾ eine neue Deutung gegeben, die wesentlich auf der Annahme beruhte, daß die intensivste im photographischen Ultrarot liegende Bande ($1,037 \mu$) nicht als zweite Oberschwingung der antisymmetrischen Grundschwingung ($3 v_3$) zu deuten ist, sondern als Kombinationsschwingung ($2 v_2 + v_3$). Dieselbe Annahme ist übrigens unabhängig auch von Mecke³⁾ gelegentlich seiner Wasseranalyse gemacht worden. Sutherland erhielt dadurch eine recht gute Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Frequenzen. Dabei ist allerdings zu bemerken, daß jeweils nur sehr wenige Banden nicht zur Bestimmung der zahlreichen Schwingungskonstanten herangezogen werden brauchen und zur Kontrolle dienen können.

In erster Näherung sollten sich die Schwingungsniveaus des C_2H_2 darstellen lassen durch die Formel⁴⁾

$$G = \omega_1 v_1 + \omega_2 v_2 + \omega_3 v_3 + \omega_4 v_4 + \omega_5 v_5 + x_{11} v_1^2 + x_{22} v_2^2 + x_{33} v_3^2 + x_{44} v_4^2 + x_{55} v_5^2 + x_{12} v_1 v_2 + x_{13} v_1 v_3 + \dots + x_{45} v_4 v_5 + \dots$$

Die Bande bei $1,174 \mu$, deren ungefähre Lage mit ganz geringer Dispersion (nicht photographisch) von Stansfeld festgestellt wurde⁵⁾, wird von Sutherland und allen früheren Autoren als ($v_1 + v_2 + v_3$) gedeutet, was zweifellos die einzige mit den Dennisonschen Auswahlregeln nicht im Widerspruch stehende Möglichkeit ist. Mit Hilfe der von ihm auf Grund seiner Deutung gefundenen Konstanten errechnet Sutherland für die

¹⁾ Das ist tatsächlich sehr streng. Verbotene Übergänge, die diesen Symmetrieauswahlregeln widersprechen, sind bei zweiatomigen Molekülen äußerst schwach (z. B. die atmosphärischen O_2 -Banden). Es ist daher z. B. unmöglich, die intensiven C_2H_2 -Banden bei $1,54$ und $0,789 \mu$ als $2 v_3$ bzw. $4 v_3$ zu deuten, denn die Schwingungseigenfunktionen der Zustände $2 v_3$ und $4 v_3$ sind symmetrisch und daher haben, wie im Grundzustand, die geradzahligen Rotationsniveaus antiparallelen, die ungeradzahligen parallelen Kernspin. Eine Kombination mit dem Grundzustand ist infolgedessen nach der Auswahlregel $\Delta J = \pm 1$ unmöglich. — ²⁾ G. B. B. M. Sutherland, Phys. Rev. **43**, 883, 1933. — ³⁾ R. Mecke, ZS. f. Phys. **81**, 313, 1933; vgl. auch Eucken-Wolf, Hand- u. Jahrb. d. chem. Phys. **9**, II, 1934. — ⁴⁾ Wir benutzen hier $\omega_1, \omega_2, \dots$ in derselben Bedeutung wie ω_0 bei den zweiatomigen Molekülen zum Unterschied von v_1, v_2, \dots , die wir als Symbole für die betreffenden Schwingungen betrachten. — ⁵⁾ Unveröffentlicht, zitiert bei Hedfeld und Mecke, l. c.

Nulllinie dieser Bande 8435 cm^{-1} , während sie tatsächlich jetzt von uns bei $8512,10 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet wurde. Diese große Abweichung von 77 cm^{-1} scheint uns ein Beweis dafür zu sein, daß die Sutherlandsche Deutung nicht richtig sein kann. Es sind allerdings Abweichungen von einer quadratischen Formel vom obigen Typus zu erwarten, aber sie sollten erst bei den höheren Oberschwingungen eine derartige Größe annehmen können.

Zu diesem an sich wohl schon ausreichenden Argument kommt nun noch ein weiteres sehr wichtiges hinzu¹⁾: Die intensivste Bande des C_2HD im photographischen Ultrarot²⁾ liegt nahezu an derselben Stelle, wie die entsprechende C_2H_2 -Bande ($1,037 \mu$). Sie hat auch ungefähr die gleiche Intensität. Es kann daher kein Zweifel sein, daß diese Banden sich wirklich einander entsprechen. Da unmöglich beide CH-Schwingungen in C_2HD dieselbe Größe haben können wie im C_2H_2 , folgt, daß diese intensive Bande auf jeden Fall als Oberschwingung einer einzigen CH-Schwingung und nicht als Kombinationsschwingung zu deuten ist. Wegen der Dennisonschen Auswahlregeln kommt aber bei C_2H_2 nur $3 v_3$ in Frage, was mit der früheren Deutung von Lochte-Holtgreven und Eastwood übereinstimmt³⁾.

Von Sutherland ist als Argument für seine Deutung angeführt worden, daß bei der großen Intensität der $1,04 \mu$ -Bande, wenn man sie als $3 v_3$ deutet, nicht zu verstehen ist, warum $5 v_3$ nicht beobachtet ist. Tatsächlich läßt sich aber die schwache Bande bei 15600 cm^{-1} , die Hedfeld und Lueg gefunden haben, zwangsläufig als $5 v_3$ deuten⁴⁾. Allerdings ist es notwendig, ein Glied $y_{333} v_3^3$ in die obige Formel einzuführen, was jedoch bei der Größe von x_{33} nicht verwunderlich ist. Wir haben bei dieser Deutung für die Grundschwingung v_3 den Wert 3288 cm^{-1} zugrunde gelegt, der auch von Sutherland benutzt wird⁵⁾.

¹⁾ Daneben ist noch zu bemerken, daß, wie oben schon erwähnt, nach der Sutherlandschen Deutung die B -Werte einen sehr viel weniger normalen Verlauf zeigen würden, als nach der vorliegenden Deutung. — ²⁾ G. Herzberg, F. Patat u. J. W. T. Spinks, Nature **133**, 951, 1934. — ³⁾ In ähnlicher Weise wurde vor kurzem durch Untersuchung des HDO -Spektrums (G. Herzberg u. H. Verleger, Phys. ZS. **35**, 622, 1934) nachgewiesen, daß die analoge Meckesche Deutung der Schwingungsstruktur des H_2O -Spektrums nicht richtig sein kann. — ⁴⁾ Daß ihre Intensität sehr gering ist, ist nach den Erfahrungen mit zweiatomigen Molekülen sehr verständlich. — ⁵⁾ Mecke (l. c.) hatte früher auf Grund einer Analyse der von Levin und Meyer (Journ. Opt. Soc. Amer. **16**, 137, 1928) gemessenen Bande v_3 als Nulllinie dieser Grundschwingung $3276,85 \text{ cm}^{-1}$ angegeben. Jedoch liegt seine Nulllinie vollkommen unsymmetrisch zu den Intensitätsmaxima der beiden Zweige an einer Stelle, an der schon intensive Linien des P -Zweiges zu liegen scheinen. Daher möchten wir, trotzdem die auf Grund seiner Numerierung erhaltenen Kombinationsbeziehungen recht gut mit den für die photographierten Banden übereinstimmen, den Meckeschen Wert für v_3 nicht annehmen, um so mehr,

Tabelle 5. Einordnung der C_2H_2 -Banden.

Beobachtete Frequenz	Nach Lochte- Holtgreven und Eastwood	Nach Sutherland (und Mecke)	Nach Herzberg und Spinks	Berechnete Frequenz	Art der Banden
729,3 (*)	ν_5	ν_5	ν_5	618	—
1 328,5 (*)	ν_4	ν_4	ν_4		U. R. \perp
1 974 *	$\nu_4 + \nu_5$	$\nu_4 + \nu_5$	$\nu_4 + \nu_5$		U. R. \parallel
2 643	$\nu_2 - \nu_4$	$\nu_2 - \nu_4$	$\nu_2 - \nu_4$	2 642,7	U. R. \perp
2 670 (*)	$\nu_3 - \nu_5$?	$\nu_3 - \nu_5$		U. R. \perp
2 683 (*)	?	$\nu_3 - \nu_5$	$\nu_1 + \nu_4 + \nu_5 - \nu_6$		U. R. \perp
2 702 (*)	$\nu_1 + \nu_4$	$\nu_1 + \nu_4$	$\nu_1 + \nu_4$		U. R. \perp
3 288 *	ν_3	ν_3	ν_3		U. R. \parallel
3 372 *	ν_2	ν_2	ν_2		Raman-Bd.
3 898	$\nu_3 + \nu_5$	$\nu_3 + \nu_5$	$\nu_3 + \nu_5$	3 893	U. R. \perp
4 092 (*)	$\nu_2 + \nu_4$	$\nu_2 + \nu_4$	$\nu_2 + \nu_4$		U. R. \perp
4 690 (*)	$\nu_2 + \nu_4 + \nu_5$	$\nu_2 + \nu_4 + \nu_5$	$\nu_2 + \nu_4 + \nu_5$		U. R. (\parallel)
5 250	$\nu_1 + \nu_3$	$\nu_1 + \nu_3$	$\nu_1 + \nu_3$	5 257	U. R. (\parallel)
6 500	$\nu_2 + \nu_3$	$\nu_2 + \nu_3$	$\nu_2 + \nu_3$	6 548	U. R. (\parallel)
8 512,10 *	$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$	$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$	$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$		P. U. R. \parallel
9 602,6 (*)	—	—	$3\nu_3 + \nu_5 - \nu_6$		P. U. R. \parallel
9 639,82 *	$3\nu_3$	$2\nu_2 + \nu_3$	$3\nu_3$		P. U. R. \parallel
9 667,9 (*)	—	—	$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + 2\nu_5$		P. U. R. \parallel
9 835,13 *	$2\nu_2 + \nu_3$	$3\nu_3$	$2\nu_2 + \nu_3$		P. U. R. \parallel
10 400 ¹⁾	$2\nu_1 + 2\nu_3$	$3\nu_3 + \nu_5$	$2\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$	10 476	P. U. R. ?
				+ $2x_{11}$	
11 599,1 *	$\nu_1 + 3\nu_3$	$\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$	$\nu_1 + 3\nu_3$		P. U. R. \parallel
11 782,8	$3\nu_2 + \nu_3$	$\nu_1 + 3\nu_3$	$\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$	11 794,4	P. U. R. \parallel
12 564	—	—	{ $\nu_1 + 3\nu_3 + 2\nu_5$ $\nu_2 + 3\nu_3 + \nu_5 - \nu_6$ }	(12 708,2) (12 636,9)	P. U. R. \parallel
12 675,61 *	$\nu_2 + 3\nu_3$	$3\nu_2 + \nu_3$	$\nu_2 + 3\nu_3$		P. U. R. \parallel
15 600,0 *	$2\nu_2 + 3\nu_3$	$4\nu_2 + \nu_3$	$5\nu_3$		P. U. R. \parallel
18 430,2	$3\nu_2 + 3\nu_3$	$5\nu_2 + \nu_3$	$\nu_2 + 5\nu_3$	18 411,7	P. U. R. \parallel

P. U. R. bedeutet Bande im photographischen Ultrarot, U. R. im weiten Ultrarot.

Ausgehend von der Deutung der $1,04\mu$ -Bande als $3\nu_3$ haben wir nun auch die übrigen Banden neu eingeordnet, zum Teil in Übereinstimmung mit Lochte-Holtgreven und Eastwood. Die erhaltene Einordnung ist in Tabelle 5 wiedergegeben. Die früheren Einordnungen der genannten Autoren sind zum Vergleich ebenfalls mit aufgeführt. Für die im weiteren Ultrarot liegenden Banden wurde im wesentlichen die Einordnung von Lochte-Holtgreven und Eastwood, die sich nur wenig von der von

als er zu gewissen Schwierigkeiten bei der Deutung der Schwingungsstruktur führen würde. Es scheint, als ob eine Überlagerung der ν_3 -Bande durch eine andere Bande stattfindet, die die Wellenzahlen systematisch fälscht.

¹⁾ Nur sehr ungenau bekannt. Anmerkung bei der Korrektur. Im Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik (l. c.) wird von Mecke angegeben, daß diese Bande nach neuen Aufnahmen eine \perp -Bande sei. Wenn sich das bestätigen sollte, wäre sie vielleicht als $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + 3\nu_5$ zu deuten.

Sutherland unterscheidet, übernommen. Die mit einem * versehenen Banden dienten zur Berechnung der anharmonischen Konstanten für die Valenzschwingungen, die mit einem (*) versehenen zur Berechnung der anharmonischen Konstanten der Querschwingungen. Letztere sind wesentlich ungenauer. Die erhaltenen Konstanten sind: $\omega_1 + x_{11} = 1974$; $\omega_2 = 3358,4$; $\omega_3 = 3318,4$; $\omega_4 + x_{44} = 729,3$; $\omega_5 = 644,3$; $x_{22} = + 13,6$; $x_{33} = - 28,1$; $y_{333} = - 2,3$; $x_{55} = - 26,8$; $x_{12} = - 4,9$; $x_{13} = - 4,9$; $x_{23} = - 112,1$; $x_{14} = - 1,3$; $x_{15} = - 0,2$; $x_{24} = - 9,3$; $x_{25} = - 1,2$; $x_{34} = ?$; $x_{35} = - 12,4$; $x_{45} = - 18,8$.

Allgemein spricht zunächst einmal für die vorliegende Einordnung, daß die Konstanten x_{ik} in einer plausiblen Größe herauskommen. Außerdem kann mit Hilfe der angegebenen Konstanten die Lage einiger nicht benutzter Banden berechnet werden (siehe die vorletzte Spalte der Tabelle 5), was zu einer befriedigenden Übereinstimmung mit den beobachteten Werten führt¹⁾. Eine große Genauigkeit ist allerdings nicht zu erwarten, da die Messungen im weiteren Ultrarot und die Raman-Messungen, die bei der Konstantenberechnung benutzt sind, nicht sehr genau sind. Die wohl sicher reelle Abweichung der beiden im photographierbaren Bereich liegenden Banden $\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$ und $\nu_2 + 5\nu_3$ sind wahrscheinlich auf die Vernachlässigung kubischer Glieder in der obigen Formel zurückzuführen, was sich ja gerade bei den höheren Oberschwingungen bemerkbar machen muß.

Wie oben schon erwähnt, muß wegen des fehlenden Intensitätswechsels bei der neuen schwachen Bande bei $1,041 \mu$ sowohl im oberen wie im unteren Zustand eine Querschwingung (höchstwahrscheinlich ν_5 , siehe Tabelle 5) einfach angeregt sein, während sich die Schwingung ν_3 um drei Quanten ändert. Die Verschiebung der Nulllinie (des Q-Zweiges) gegenüber der $(3\nu_3)$ -Bande röhrt her von der Konstanten x_{35} , für die sich auf diese Weise eine durchaus plausible Größe ergibt (siehe oben).

Analog zu dieser Bande sollten natürlich auch solche Banden schwach auftreten, bei denen im unteren und oberen Zustand die Schwingung ν_4 oder sogar $(\nu_4 + \nu_5)$ und $2\nu_5$ angeregt sind. Doch dürfte wohl nur die erstgenannte noch einer Beobachtung zugänglich sein. Immerhin ist sie wegen des Boltzmann-Faktors schon nur etwa halb so intensiv wie die $1,041 \mu$ -Bande zu erwarten und es ist deshalb nicht verwunderlich, daß sie der Beobachtung entgangen ist. Daß der Q-Zweig dieser Bande mit der Linie, die in der Nähe der Nullücke

¹⁾ Die ziemlich große Abweichung der $\nu_2 + \nu_3$ -Bande dürfte wohl auf der ungenauen Messung dieser Bande beruhen. Sie ist nämlich, ebenso wie die $(\nu_1 + \nu_2 + \nu_3)$ -Bande von Stansfeld (l. c.), nur mit sehr geringer Dispersion beobachtet worden. Bei der letzteren Bande ist die Abweichung vom oben erhaltenen genauen Wert auch sehr groß, nämlich 62 cm^{-1} , und liegt in derselben Richtung wie die Abweichung der $\nu_2 + \nu_3$ -Bande vom berechneten Wert.

der Hauptbande auftritt, identisch ist (siehe oben), ist nicht sehr wahrscheinlich, da diese Linie intensiver ist als der Q -Zweig der $1,041 \mu$ -Bande, und außerdem wegen der sehr geringen Verschiebung. Durch Untersuchung des Absorptionspektrums bei höherer Temperatur, die im Darmstädter Institut geplant ist, sollte es jedoch möglich sein, auch diese zweite Bande zu erhalten und gleichzeitig die erste zu vervollständigen.

Die neu gefundene schwache Bande bei $1,034 \mu$ läßt sich zwanglos deuten als $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + 2\nu_5$. Es ergibt sich daraus jedenfalls ein plausibler Wert für x_{55} . Damit in Übereinstimmung ist auch die Tatsache, daß für diese Bande ($B' - B''$) wesentlich kleiner ist als für die $(\nu_1 + \nu_2 + \nu_3)$ -Bande (siehe oben).

Schwieriger zu deuten ist die von Hedfeld und Mecke bei $0,7956 \mu$ (12564 cm^{-1}) beobachtete sehr schwache Bande. Es ist von den genannten Autoren nicht explizite angegeben, ob die Bande Intensitätswechsel zeigt. Sollte das nicht der Fall sein, so könnte sie eventuell das Analogon zu der Bande bei $1,041 \mu$ sein¹⁾. Für den Fall, daß Intensitätswechsel vorhanden ist, kommt vielleicht $(3\nu_3 + \nu_1 + 2\nu_5)$ in Frage. In beiden Fällen stimmt die mit den obigen Konstanten berechnete Frequenz (in Tabelle 5 in Klammern hinzugefügt) mit dem beobachteten Wert sehr schlecht überein. Für eine einwandfreie Deutung müssen neue Messungen und eine Untersuchung bei höherer Temperatur abgewartet werden²⁾.

Zur Prüfung der obigen neuen Deutung des C_2H_2 -Spektrums und zur genaueren Berechnung der Schwingungskonstanten wäre eine Neuuntersuchung im weiteren Ultrarot besonders wichtig. Wir glauben jedoch, daß die vorliegende, gegenüber den früheren etwas abgeänderte Einordnung nunmehr in den Hauptzügen die richtige Deutung des C_2H_2 -Spektrums darstellt.

Der „Agfa“ (Filmfabrik Wolfen) danken wir wiederum aufrichtig für die liebenswürdige Überlassung ihrer schönen neuen Platten. Ferner möchten wir der Helmholtz-Gesellschaft und der Ernst-Ludwigs-Hochschul-Gesellschaft, Darmstadt, für die Bewilligung von Mitteln unseren besten Dank sagen. Schließlich ist es uns eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. H. Rau für die Bereitstellung der Institutsmittel und sein freundliches Interesse herzlich zu danken.

¹⁾ Anmerkung bei der Korrektur. Unsere neuen Aufnahmen bei größerer Schichtdicke (vgl. Anm. 1, S. 392) sprechen sehr für diese Deutung. Die Nulllinie dieser Bande scheint wesentlich kurzwelliger zu liegen als von Hedfeld und Mecke angenommen wurde, so daß die Übereinstimmung mit dem berechneten Wert erheblich besser wird. — ²⁾ Auffällig ist, daß die Bande von Hedfeld und Lueg nicht beobachtet wurde. Sie wird auch weder von Mecke selbst in seinen späteren Arbeiten noch von den anderen Bearbeitern des C_2H_2 -Spektrums erwähnt.

Über die Natur der metallischen Bindung.

Von **Hans Bomke** in Berlin.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 9. August 1934.)

Eine kritische Betrachtung der verschiedenen Eigenschaften des metallischen Zustandes ergibt, daß die zwischen den Atomen eines festen oder flüssigen Metalls wirksamen Bindungs Kräfte rein elektrostatischer Natur sind. Der Zusammenhalt der Metallkristalle erklärt sich aus der elektrostatischen Wechselwirkung des positiven Ionengitters mit der gleichförmig über dieses Gitter verteilten Ladungswolke der Metallelektronen. Es erweist sich zugleich, daß bei dieser Elektronenverteilung die Gitterenergie ihren maximalen Wert hat. Auf Grund dieser Überlegung und unter Berücksichtigung des Umstandes, daß die freien Leitungselektronen eines Metalls im Sinne der Fermi-Statistik entartet sind, ergibt sich eine Beziehung zwischen Gitterenergie und Verdampfungswärme des festen Metalls und der Ionisationsspannung der freien Atome, die in bester Übereinstimmung mit den Beobachtungen ist. Als Exponent der Abstoßungskräfte zwischen den Metallatomen ergibt sich der Wert 3. Aus den erhaltenen Ergebnissen werden verschiedene Folgerungen gezogen. Im besonderen wird daraus eine einfache Formel zur Berechnung der Austrittsarbeit ψ für positive Metallionen gewonnen. Die bereits anlässlich früherer Untersuchungen vorgenommene Einteilung der Metalle in zwei unterschiedliche Gruppen erweist sich auch für die vorstehende Untersuchung von Bedeutung.

Es ist bereits seit langem vermutet worden, daß die für den metallischen Zustand charakteristischen Bindungs Kräfte elektrostatischer Natur sind und auf der Coulombschen Wechselwirkung der Metallionen beruhen. Andererseits ist auf Grund der Erfahrungstatsache, daß die Metalle im allgemeinen in Koordinationsgittern kristallisieren, verschiedentlich vermutet worden, daß die metallische Bindung eine Art der nichtlokalisierten homöopolaren Valenzbetätigung darstellt. Andere Autoren wieder hatten versucht, auf Grund rein phänomenologischer Betrachtungen die verschiedenen Eigenschaften des metallischen Zustandes untereinander in Beziehung zu setzen, ohne über das Wesen der wirksamen Kräfte Voraussetzungen zu machen¹⁾.

F. Haber²⁾ hat als erster die metallische Bindung als elektrostatische Erscheinung zu deuten versucht, indem er analog dem Gitter der positiven Metallionen auch für die Metallelektronen eine Anordnung in einem ruhenden Gitter annahm, so daß auf die Metalle die Bornschen Rechnungen für heteropolare Salze vom NaCl-Typ übertragen werden konnten. Im wesentlichen ähnliche Überlegungen hat J. J. Thomson³⁾ angestellt und im

¹⁾ E. Grüneisen, Ann. d. Phys. **39**, 257, 1912. — ²⁾ F. Haber, Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 1117, 1911; Berl. Ber. 1919, S. 506 und 990. — ³⁾ J. J. Thomson, Phil. Mag. **43**, 721, 1922; **44**, 657, 1922.

besonderen untersucht, in welchen möglichen Gitterlagen derartige ruhende Elektronenanordnungen im Gleichgewicht sein können. Die Experimentaluntersuchungen haben in der Folgezeit ergeben, daß die Annahme einer Gitteranordnung der Metallelektronen nicht zutrifft, doch muß es bemerkenswert erscheinen, daß die Haber-Thomsonsche heteropolare Theorie der metallischen Bindung bereits eine ziemlich gute Darstellung der an den verschiedenen Metallen beobachteten Kompressibilitäten ergab, wofern für den Exponenten der Abstoßungskräfte empirisch der Wert 3 angesetzt wurde.

Wesentlich andere Vorstellungen über die Natur des metallischen Zustandes sind von J. I. Frenkel¹⁾ entwickelt worden, nach dessen Auffassung die im Metall wirksamen Kräfte mehr unter dem Gesichtspunkt einer homöopolaren Bindung zu betrachten wären. J. S. Slater²⁾ hat sodann auf wellenmechanischer Grundlage Betrachtungen angestellt, nach denen für die metallische Bindung außer Coulombschen Wechselwirkungen auch beträchtliche quantenmechanische (homöopolare) Austauschkräfte maßgeblich sein sollen. Mehr als allgemeine qualitative Angaben liegen jedoch hierüber wegen der schwierigen mathematischen Rechnungen bisher nicht vor. Interessant ist, daß nach diesen Vorstellungen von Slater nur ein verhältnismäßig geringer Teil der Metallelektronen als Leitungselektronen in Erscheinung treten soll.

Wie bereits erwähnt, konnte die Haber-Thomsonsche elektrostatische Theorie der Metalle schon eine relativ gute Darstellung der beobachteten Kompressibilitäten geben. J. J. Thomson³⁾ hat sodann bewiesen, daß aus jenen Vorstellungen, unabhängig von der Anordnung der Elektronen in einem bestimmten Gitter, ein Zusammenhang der Form

$$k = C \cdot \left(\frac{D}{M} \right)^{-4/3}$$

zwischen Kompressibilität k und Atomvolumen, bzw. Dichte D und Atomgewicht M , folgt. Für die potentielle Energie P der Atome im festen Metall würde sich sodann auf Grund der erwähnten Haber-Thomsonschen Ansätze der Ausdruck

$$P = C' \cdot \left(\frac{D}{M} \right)^{1/3}$$

ergeben. Umgekehrt würde aber die empirische Gültigkeit derartiger Beziehungen für potentielle Energie und Kompressibilität der Metalle

¹⁾ J. I. Frenkel, ZS. f. Phys. **29**, 214, 1924. — ²⁾ J. S. Slater, Phys. Rev. **35**, 509, 1930. — ³⁾ J. J. Thomson, The Electron in Chemistry. London, Chapman and Hall Ltd., 1923.

erst dann einen eindeutigen Beweis für die rein elektrostatische Natur der metallischen Bindungskräfte abgeben, wenn durch weitere Untersuchungen der von Haber und Thomson ad hoc eingeführte Wert 3 des Exponenten im Abstoßungsgliede theoretisch begründet werden kann.

Der Verfasser hat in einer kürzlich erschienenen Untersuchung über die Zusammenhänge zwischen Kompressibilität und äußerer Austrittsarbeit W_a gezeigt¹⁾, daß die Werte der Kompressibilität für die verschiedenen Metalle durch die beiden, sich nur hinsichtlich der verschiedenen Multiplikationskonstante unterscheidenden Formeln

$$k = 3,2 \cdot 10^{-7} \cdot \left(\frac{D}{M} \cdot z \right)^{-4/3} \quad (a)$$

$$k = 1,0 \cdot 10^{-7} \cdot \left(\frac{D}{M} \cdot z \right)^{-4/3} \quad (b)$$

quantitativ dargestellt werden. In den Formeln bedeutet wieder D die Dichte, M das Atomgewicht und z die maximale chemische Wertigkeit des in Frage stehenden Metalls. In früheren Untersuchungen¹⁾ ist bereits dargetan worden, daß eine derartige Einteilung der Metalle in zwei unterschiedliche Gruppen sich durchgehend in den verschiedenen Eigenschaften der Metalle wiederfindet und man zwei in ihrem allgemeinen Verhalten unterschiedliche Klassen der Metalle annehmen muß.

Im Zusammenhang mit den vorerwähnten elektrostatischen Theorien der Metalle von Haber und von Thomson muß es bedeutsam erscheinen, daß die beiden Formeln (a) und (b) für den Sonderfall der einwertigen Metalle mit der oben angegebenen Thomsonschen Formel inhaltlich identisch werden. Insbesondere würde sich, wofern man von dem empirischen Befund des Verfassers ausgeht, unter der Voraussetzung der elektrostatischen Natur der metallischen Bindungskräfte für den der potentiellen Energie formal entsprechenden Ausdruck P die Form

$$P = 23,0 \cdot \left(\frac{D}{M} \cdot z \right)^{1/3}, \quad (1a)$$

$$P = 28,0 \cdot \left(\frac{D}{M} \cdot z \right)^{1/3} \quad (1b)$$

ergeben, wobei naturgemäß entsprechend der erwähnten Einteilung der Metalle in zwei unterschiedliche Gruppen zwei verschiedene Multiplikationskonstanten auftreten müssen.

¹⁾ H. Bomke, ZS. f. Phys. **90**, 542, 1934; F. Rother u. H. Bomke, ZS. f. Phys. **86**, 231, 1933; **87**, 806, 1934.

Es ist bereits erwähnt worden, daß die Haber-Thomsonsche Gitteranordnung der Metallelektronen durch die verschiedenen experimentellen Befunde nicht bestätigt worden ist. Nach den neueren Ergebnissen hat man vielmehr anzunehmen, daß die Metallelektronen nach Art eines Gases gleichmäßig und ungeordnet über das Metall verteilt sind. Außerdem kommt hinzu, daß ein derartiges Elektronengas im Sinne der Fermi-Sommerfeldschen Theorie¹⁾ entartet ist, so daß die kinetische Energie der Elektronen bei einer Berechnung der Gitterenergie der Metalle nicht unberücksichtigt bleiben kann. Von diesem letzteren Umstand sei jedoch zunächst noch abgesehen und zunächst unter der Annahme eines klassischen Elektronengases im Metall die potentielle Energie P eines solchen Modells bestimmt. Ansätze für eine diesbezügliche Rechnung liegen bereits in früheren Untersuchungen von J. J. Thomson²⁾ über die Stabilität und die Eigenschaften eines damals diskutierten Atommodells vor, bei welchem die negativen Elektronen als diskrete Ladungspunkte im Innern einer mit positiver Elektrizität von gleichförmiger Dichte erfüllten Kugel angeordnet sein sollten. Eine allgemeine analytische Lösung jenes Problems hat später L. Föppl³⁾ angegeben. Man erkennt sofort, daß das hier zu erörternde Metallmodell in wesentlichen Zügen jenem Thomsonschen Atommodell ähnlich ist. Insbesondere können, da für die hier in Frage stehende Betrachtung der potentiellen Energie eines solchen Systems der Umstand, daß in den beiden Modellen die Vorzeichen der Ladungen vertauscht sind, ohne Einfluß ist, die von den erwähnten Autoren hinsichtlich der potentiellen Energie gezogenen Schlüsse auf das Metallmodell übertragen werden. Bezeichnet man die pro Metallatom auf das Metallelektronengas entfallende Elektronenzahl mit z und berücksichtigt man ferner, daß der durch die Gitterkonstante d gemessene Abstand zweier Metallatome der dritten Wurzel aus dem Atomvolumen M/D proportional ist, so folgt aus jenen Überlegungen für die potentielle Energie P , d. h. also für die Arbeit, die aufgewendet werden muß, um eine gleich große Zahl von positiven und negativen Ladungen aus dem Metall zu entfernen, ohne neue Rechnungen die Beziehung

$$P = C \cdot \left(\frac{D}{M} \cdot z \right)^{1/3}, \quad (2)$$

¹⁾ A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **47**, 1, 1928. — ²⁾ J. J. Thomson, Phil. Mag. **7**, 237, 1904; vgl. auch Thomsons Buch: Die Korpuskulartheorie der Materie. Sammlung Die Wissenschaft. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1908. — ³⁾ L. Föppl, Crelles Journ. f. reine u. angewandte Mathematik **141**, 251, 1912.

die, wie man sofort sieht, mit der aus den beobachteten Kompressibilitäten gewonnenen empirischen Beziehung Gleichung (1a), (1b) identisch ist. Wie man aus dem Vergleich beider Ausdrücke ersieht, muß man demnach annehmen, daß im festen metallischen Zustand sämtliche Valenzelektronen, d. h. sämtliche nichtabgeschlossenen Schalen angehörenden Elektronen, vom Atomverband losgelöst sind und mit ihren Ladungen zur elektrostatischen Wirkung des freien Elektronengases beitragen.

Es muß jedoch betont werden, daß man auf Grund des bisher dargestellten Tatbestandes das elektrostatische Metallmodell nicht als erwiesen betrachten darf. Wie dem Haber-Thomsonschen Modell, so liegt auch dem hier ausgeführten Elektronengasmodell bisher die willkürliche, ad hoc eingeführte Festlegung des Exponenten der zwischen den Metallatomen wirksamen Abstoßungskräfte auf den Wert 3 zugrunde. Es ist bisher nur gezeigt worden, daß bei Annahme eines elektrostatischen Ursprungs der im festen Metall wirksamen Bindungskräfte zur Erklärung der beobachteten Eigenschaften der Metalle notwendigerweise das beschriebene Metallmodell folgt.

Haber¹⁾ hat bereits früher erkannt, daß für jedes elektrostatische Metallmodell zwischen der Gitterenergie U , dem Atomionisierungspotential V_i und der Verdampfungswärme λ ein Zusammenhang der Form

$$U = \lambda + V_i \quad (3)$$

bestehen muß. U , die Gitterenergie beim absoluten Nullpunkt, ist im Haber-Thomsonschen Modell wie auch im oben ausgeführten klassischen Elektronengasmodell naturgemäß mit der potentiellen Energie P identisch. λ ist die Verdampfungswärme des Metalls beim absoluten Nullpunkt. Da die potentielle Energie P definitionsgemäß auf ein Atom bezogen wurde, so muß für λ auch der auf ein einzelnes Atom bezogene Wert in Gleichung (3) eingesetzt werden und ebenso für V_i die Ionisationsenergie pro Atom.

Wie schon oben erwähnt, ist bisher in dem Modell noch nicht dem Umstande Rechnung getragen worden, daß das Elektronengas eines Metalls nicht gemäß der klassischen Statistik behandelt werden kann, sondern im Sinne der Sommerfeld-Fermischen Theorie entartet ist und demzufolge auch beim absoluten Nullpunkt noch eine beträchtliche kinetische Energie, die sogenannte Nullpunktsenergie, aufweist. Insbesondere ergibt sich der Betrag dieser Energie pro entartetes Elektron, der dann nach

¹⁾ F. Haber, Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 1117, 1911; Berl. Ber. 1919, S. 506 und 990.

Sommerfeld auch als innere Austrittsarbeit W_i bezeichnet wird, nach Sommerfeld-Fermi¹⁾ zu

$$W_i = 27,0 \cdot \left(\frac{D}{M} \cdot z' \right)^{2/3}, \quad (4)$$

worin wiederum D die Dichte, M das Atomgewicht und z' die Anzahl der entarteten Metallelektronen pro Atom bedeutet. Da die innere Austrittsarbeit W_i ihrer Natur nach den Elektronenaustritt aus dem Metall erleichtert und somit die Gitterenergie U gegenüber dem klassischen Fall um den Betrag W_i kleiner sein muß, so erhält man jetzt für die Gitterenergie des Metalls die Beziehung

$$U - W_i = \lambda + V_i \quad (5)$$

bzw. bei Einsetzung der Werte für U und W_i gemäß den Formeln Gleichung (3) und (4) den Ausdruck

$$P = \lambda + V_i + 27 \left(\frac{D}{M} \cdot z' \right)^{2/3}. \quad (6)$$

Es entsteht hier die Frage, wieviel Elektronen man als im Sinne der Fermi-Statistik entartet und damit zur Größe der inneren Austrittsarbeit W_i beitragend anzunehmen hat. Am naheliegendsten scheint naturgemäß, vor allem auf Grund des Befundes über die Rolle der Valenzelektronen im festen Metall entsprechend Gleichung (2), anzunehmen, daß sämtliche Valenzelektronen, die nach den dort erhaltenen Resultaten als frei zwischen den Metallionen beweglich und gleichmäßig über das Gesamtvolumen des Metalles verteilt angenommen werden müssen, im Sinne der Fermi-Statistik entartet sind und zur Nullpunktssnergie beitragen. In diesem Falle müßte in der Beziehung Gleichung (6) z gleich z' sein. Frühere Untersuchungen von F. Rother und dem Verfasser²⁾ über das Verhalten der normalen Elektronenaustrittsarbeit φ der Metalle hatten jedoch bereits wahrscheinlich gemacht, daß die Anzahl z' der Metallelektronen, die im Sinne der modernen Statistik entartet sind und die im wesentlichen die besonderen optischen und elektrischen Eigenschaften der Metalle bedingen, wesentlich geringer als die Zahl z der Valenzelektronen sein muß. Nach jenen Untersuchungen mußte man sogar, um die beobachteten glühelektrischen und photoelektrischen Werte der normalen Austrittsarbeit φ auf Grund der Sommerfeldschen Metallelektronentheorie erklären zu können, die Annahme machen, daß die durchschnittliche Anzahl z' der entarteten Elektronen nur eins bis höchstens zwei Elektronen pro Atom beträgt. Die Nach-

¹⁾ A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **47**, 1, 1928. — ²⁾ F. Rother u. H. Bomke, ZS. f. Phys. **86**, 231, 1933; **87**, 806, 1934.

prüfung der durch Gleichung (6) gegebenen Beziehung schien daher auch im Hinblick auf die Frage nach der Anzahl der entarteten, die metallische Leitung und die anderen Metalleigenschaften bedingenden sogenannten „Metallelektronen“ von Interesse.

Es ist bemerkenswert und muß gegenüber den bisherigen diesbezüglichen Theorien als Fortschritt festgestellt werden, daß nach Einführung der Nullpunktsenergie des entarteten Metallelektronengases sich zwangsläufig der richtige Wert 3 des Abstoßungsexponenten ergibt. Man erkennt dies, wenn man bedenkt, daß die zwischen zwei benachbarten Metallatomen wirksame Kraft K mit der Gitterenergie U durch die Beziehung

$$K = - \frac{\partial U}{\partial r}$$

verknüpft ist. Setzt man in diese Beziehung für die Gitterenergie U die gemäß den oben abgeleiteten Gleichungen (3), (2), (4) geltenden Ausdrücke ein, so erhält man jetzt für die Kraft K die Beziehung

$$K = - \frac{\partial P}{\partial r} + \frac{\partial W_i}{\partial r} = - C_1 \cdot \frac{(\frac{D}{M})^{1/3}}{\partial r} + C_2 \frac{\partial (\frac{D}{M})^{2/3}}{\partial r}$$

und, wenn man entsprechend dem bereits eingangs erwähnten Umstand, daß der gegenseitige Abstand r der Atome bzw. Ionen im Metallgitter der dritten Wurzel aus dem Atomvolumen M/D proportional ist, an Stelle von $(D/M)^{1/3}$ den Wert $1/r$ einführt,

$$K = - \frac{C_1}{r^2} + \frac{C_2}{r^3}. \quad (7)$$

In der Ruhelage, die durch das Verschwinden dieser Kraft gekennzeichnet ist, wird der Atomabstand r naturgemäß gleich der Gitterkonstanten d . Man ersieht aus der durch Gleichung (7) gegebenen Beziehung, daß sich aus den diesen Betrachtungen zugrundegelegten Metallmodell erstmalig die richtigen Exponenten für beide Glieder der Kraftgleichung auf rein theoretischer Grundlage und ohne jede willkürliche Hypothese ergeben.

Einen weiteren entscheidenden Beweis für die elektrostatische Auffassung der metallischen Bindung und für die Richtigkeit der hier entwickelten Vorstellungen erhält man durch den Vergleich der nach Gleichung (6) für die Metalle bestehenden Beziehung mit den Erfahrungstatsachen. Die Werte von D , M und z wurden wie in den früheren Untersuchungen des Verfassers dem Tabellenwerk von Landolt-Börnstein¹⁾ entnommen. Für die Ionisationsspannungen V_i wurden die Angaben

¹⁾ Landolt-Börnstein, 5. Aufl., 1. Ergänzungsband, 1927.

von W. de Groot und F. M. Penning im Geiger-Scheelschen Handbuch der Physik¹⁾ und für die Verdampfungswärmen λ die von E. Rabinowitsch und E. Thilo²⁾ angegebenen und auf den absoluten Nullpunkt umgerechneten Werte benutzt. In dem Diagramm der Fig. 1 ist der Ausdruck $(\lambda + V_i + W_i)$, der nach der durch Gleichung (6) gegebenen Beziehung gleich der potentiellen Energie P sein muß, als Funktion von $(z \cdot D/M)$ aufgetragen. Zugleich sind in das Diagramm die sich für die Größe P auf Grund des hier in Frage stehenden Metallmodells nach den Gleichungen (1a), (1b) ergebenden beiden Kurvenzüge eingetragen. Bei der Aufstellung der W_i -Werte für die verschiedenen in Frage stehenden Metalle wurde entsprechend dem erwähnten Befunde von Rother und dem Verfasser³⁾ die Anzahl z' der durchschnittlich auf das einzelne Metallatom entfallenen entarteten „Metallelektronen“ gleich Eins gesetzt. Wie man aus Fig. 1 ersieht, ergibt sich eine in Anbetracht der den verschiedenen experimentellen Größen naturgemäß stets anhaftenden Meßgenauigkeiten sehr gute Übereinstimmung der gemessenen Werte mit den theoretischen Kurven. Man muß aus diesem Befund schließen, daß die Kräfte der metallischen Bindung praktisch vollkommen auf den Coulombschen Wechselwirkungen der Metallionen mit den frei im Gitter beweglichen Valenz- und Leitfähigkeitselektronen beruhen. Bedeutsam erscheint weiter die Feststellung, daß bei den Metallen die Valenzelektronen zwar sämtlich als frei beweglich zwischen den Metallatomen anzusehen sind, daß aber nur im Durchschnitt ein Valenzelektron pro Atom ein sogenanntes „Metallektron“ darstellt.

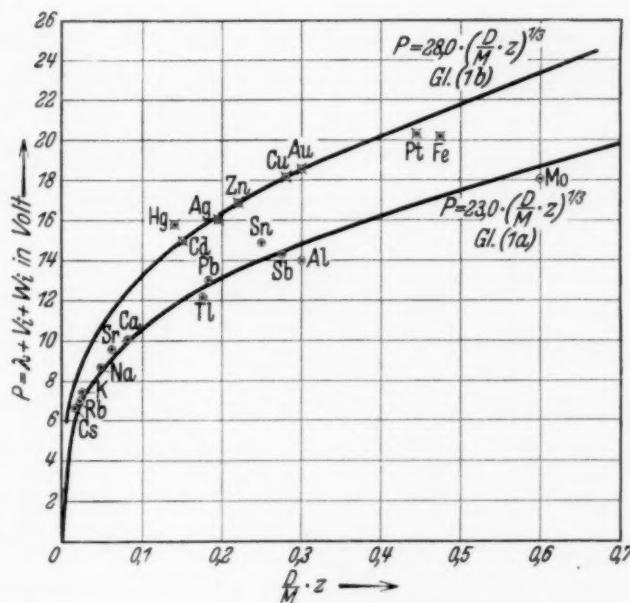


Fig. 1.

¹⁾ W. de Groot u. F. M. Penning, Artikel „Anregung von Quantensprüngen durch Stoß“ im Geiger-Scheelschen Handbuch der Physik XXIII/1, S. 106/107. — ²⁾ E. Rabinowitsch u. E. Thilo, ZS. f. phys. Chem. (B) 6, 298, 1930. — ³⁾ F. Rother u. H. Bomke, ZS. f. Phys. 86, 231, 1933; 87, 806, 1934.

Auf Grund einer früher¹⁾ für die äußere Austrittsarbeit W_a gewonnenen Beziehung

$$W_a = 12,6 \cdot \left(\frac{D}{M} \cdot z \right)^{1/3}, \quad (a)$$

$$W_a = 16,3 \cdot \left(\frac{D}{M} \cdot z \right)^{1/3} \quad (b)$$

folgt weiter ein einfacher Zusammenhang dieser Größe mit der potentiellen Energie P gemäß der linearen Beziehung

$$P = 1,8 \cdot W_a, \quad (8)$$

der in Fig. 2 dargestellt und mit den früher ermittelten W_a -Werten verglichen worden ist; die durchaus gute Übereinstimmung ist ersichtlich.

Aus den gewonnenen Resultaten ergibt sich ferner erstmalig eine Möglichkeit zur Berechnung der Austrittsarbeit für positive Ionen aus Metallen. Es muß nämlich die Gitterenergie U ihrem Wert nach gleich der Summe von normaler Elektronenaustrittsarbeit φ und der Ionenaustrittsarbeit ψ sein. Da U nach Gleichung (5) gleich der Differenz von potentieller Energie P und innerer Austrittsarbeit W_i war und ferner nach Sommerfeld²⁾ für die normale Austrittsarbeit φ die Gleichung

$$\varphi = W_a - W_i$$

gilt, so erhält man bei Berücksichtigung des durch

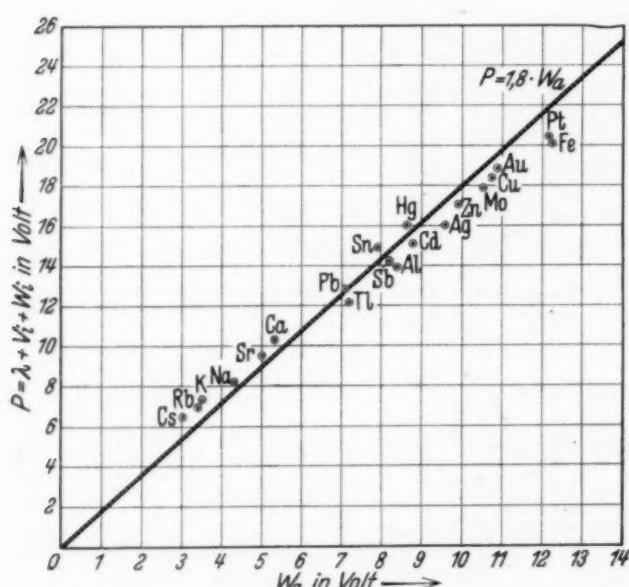


Fig. 2.

Gleichung (8) gegebenen Zusammenhangs zwischen P und W_a für die Ionenaustrittsarbeit ψ die Proportionalität:

$$\psi \sim \left(\frac{D}{M} \cdot z \right)^{1/3}. \quad (9)$$

¹⁾ F. Rother und H. Bomke, ZS. f. Phys. **86**, 231, 1933. —

²⁾ A. Sommerfeld, ebenda **47**, 1, 1928.

Bei numerischer Auswertung erhält man entsprechend der bereits mehrfach erwähnten Zweiteilung der Metalle für die Ionenaustrittsarbit ψ die beiden Ausdrücke

$$\psi = 18,4 \cdot \left(\frac{D}{M} \cdot z \right)^{1/3}, \quad (10\text{a})$$

$$\psi = 22,4 \cdot \left(\frac{D}{M} \cdot z \right)^{1/3}, \quad (10\text{b})$$

bzw. wenn man ψ als Funktion der äußeren Austrittsarbit W_a für Elektronen ausdrückt, die einfache Beziehung

$$\psi = 0,8 \cdot W_a. \quad (11)$$

Experimentell ermittelte Werte der Ionenaustrittsarbit ψ scheinen meines Wissens an Metallen nicht vorzuliegen, so daß eine direkte Bestätigung der hier abgeleiteten Formel nicht erbracht werden kann. Auf Grund der guten Bestätigung der ihrer Ableitung zugrunde liegenden Annahmen durch die Ergebnisse dieser Arbeit scheint es aber durchaus statthaft, die angegebene Formel zur Aufklärung verschiedener Erscheinungen, bei denen die Ionenaustrittsarbit sich als maßgeblich erwiesen hat, heranzuziehen. Über eine derartige Untersuchung soll später berichtet werden.

Nachtrag bei der Korrektur. Wie ich nach Drucklegung dieser Arbeit feststellte, hat K. F. Herzfeld¹⁾ bereits früher versucht, die Abstoßungskräfte zwischen den Metallatomen aus der Existenz der Nullpunktsenergie zu erklären. Herzfeld erwähnt diese unveröffentlicht gebliebenen Rechnungen, aus denen sich jedoch der Wert der Gitterenergie etwa zweimal bis dreimal zu klein ergab, in der Neubearbeitung seines Handbuchartikels „Größe und Bau der Moleküle“.

Berlin-Charlottenburg, im August 1934.

¹⁾ K. F. Herzfeld, Geiger-Scheels Handb. d. Phys., 2. Aufl., 1933, Bd. XXIV/2, S. 252.

Die Abhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität des Wassers und seiner KJ-Lösungen von der Temperatur.

Von G. Tammann in Göttingen.

(Eingegangen am 9. August 1934.)

Diese Abhängigkeiten werden mit den Änderungen der molekularen Zusammensetzung des Wassers mit der Temperatur und der Wirkung von Salzzusatz in Beziehung gebracht.

B. Cabrera und H. Fahlenbrach¹⁾ fanden, daß von 20 bis 100° C die Suszeptibilität des Wassers von 720 bis $727 \chi \cdot 10^9$ linear zunimmt und von 100 bis 140° C sich mit der Temperatur nicht ändert.

Wenn diese Zunahme darauf beruht, daß die Konzentration der eisbildenden Molekülart I im Wasser abnimmt und die Suszeptibilität des Wassers proportional dieser Abnahme wächst, so wäre zu erwarten, daß χ von 20° an zuerst schneller, dann etwas langsamer zunimmt, um von 60° an von der Temperatur unabhängig zu werden; denn die Konzentration der Molekülart I nimmt von 0° mit wachsender Temperatur zuerst schneller, darauf langsamer ab, um bei etwa 60° praktisch zu verschwinden²⁾. Die gefundene χ -Abhängigkeit von der Temperatur entspricht also nicht ganz der zu erwartenden, das mag aber an den geringen Änderungen von χ liegen, welche durch Beobachtungsfehler stark beeinflußt werden können. Besser stimmen mit jenen Erwartungen die Resultate der Messungen von H. Auer³⁾ nach der Steighöhenmethode überein.

Mit wachsendem Gehalt an KJ nehmen die χ -Werte seiner Lösungen bei Temperaturen unter 60° zu, entsprechend der Abnahme der Konzentration der Molekülart I bei wachsendem Binnendruck oder wachsendem äußeren Druck⁴⁾. Im folgenden sind angegeben die Konzentrationen c der Molekülart I in den KJ-Lösungen verschiedener Konzentrationen, berechnet mit Hilfe der Binnendruckerhöhung ΔK durch den Salzzusatz und den in der Tabelle 1c angegebenen c -Werten. Diese c -Werte sind

¹⁾ B. Cabrera u. H. Fahlenbrach, ZS. f. Phys. **89**, 166, 1934. —

²⁾ G. Tammann, ZS. f. anorg. Chem. **158**, 1, 1926. — ³⁾ H. Auer, Ann. d. Phys. **18**, 609, 1933. — ⁴⁾ G. Tammann, ZS. f. anorg. Chem. **158**, 9, 1926, Tabelle 1c.

zu vergleichen mit den Werten $\Delta\chi$ für 20° , $\Delta\chi = 0,727 \cdot 10^9$ — χ -Wert der Lösung, entnommen der Fig. 4 von B. Cabrera und H. Fahlenbrach.

Gehalt an KJ.	0	20	30	40	50	60% KJ
ΔK	0	1000	1700	2600	4000	5000 kg/cm^2
$- c \cdot 10^2$	7	2,8	2,1	1,5	0,5	0,0
$+ \Delta\chi \cdot 10^9$	7	3	2	1	0,5	0,0

Die Zunahme von χ durch Zusatz von KJ zu Wasser bei 20° ist proportional der Abnahme von c , wenn man die Erhöhung des inneren Druckes durch den Zusatz von KJ berücksichtigt.

Betreffs der Temperaturabhängigkeit der χ -Werte der KJ-Lösungen fanden B. Cabrera und H. Fahlenbrach, daß für eine Lösung mit 60% KJ die χ -Werte mit der Temperatur von 20 bis 40°C ansteigen. Die χ -Werte einer Lösung mit 20% KJ wachsen aber nur bis etwa 60° an, um dann wie die des Wassers von der Temperatur unabhängig zu werden. Auf den Isobaren der Lösungen mit 30, 40 und 50% KJ finden sich zwei getrennte Temperaturanstiege. Der zweite tritt bei um so tieferer Temperatur ein, je konzentrierter die Lösung ist. Dieser Anstieg, sein Fehlen bei verdünnteren Lösungen, sowie der Anstieg der 60%igen Lösung, der von 60° an stärker wird, können zwanglos einer bei hohem Druck und erhöhter Temperatur im Wasser sich anreichernden Molekülart zugeschrieben werden. Wenn ihre χ -Werte mit der Temperatur zunehmen, während die der anderen Molekülarten sich nicht ändern, so müssen die χ -Werte der KJ-Lösungen bei um so tieferen Temperaturen zu wachsen beginnen, je höher der Binnendruck ΔK ist.

Die Gründe für das Auftreten und die Konzentrationszunahme dieser Molekülart sind folgende:

Bei Drucken über 6000 kg/cm^2 kristallisiert aus dem Wasser das Eis VI, dessen Schmelzkurve von etwa 0° bei 6000 kg/cm^2 bis 100° und 25000 kg/cm^2 ansteigt¹⁾. Schon aus diesem Grunde ist es wahrscheinlich, daß im Zustandsfelde über 3000 kg/cm^2 die Konzentration der das Eis VI bildenden Moleküle in Wasser anwächst. Außerdem tritt auf der Volumenfläche des Wassers eine Anomalie auf, $d_p v/dT$ geht durch ein Maximum²⁾. Diese Anomalie weist auf die Anreicherung einer Molekülart kleinen Volumens, was dem kleinsten Volumen der Eisart VI entspricht. Ihr Volumen ist kleiner als das der Eisarten I, II, III und V. Die pt -Linie

¹⁾ P. W. Bridgman, ZS. f. anorg. Chem. **77**, 377, 1912. — ²⁾ G. Tammann, ZS. f. phys. Chem. **84**, 293, 1913.

dieser Anomalie verläuft von 20°C und 10000 kg/cm^2 zu $80^\circ\text{ bei }6000\text{ kg/cm}^2$. Überschreitet die Binnendruckerhöhung ΔK durch Salzzusatz den Betrag von 5000 kg/cm^2 , so kann der χ -Wert der Lösung schon bei 60° (60% KJ) infolge der Anreicherung der Molekülart VI schneller anwachsen, bei einer Lösung mit 50% KJ bei 75% (gefunden 80°), bei einer Lösung mit 40% KJ bei 90° (gefunden 100°) und bei einer Lösung mit 30% KJ bei 110° (gefunden 120°).

Das Anwachsen der χ -Werte bei Temperaturen über 60° darf man nicht einer zunehmenden Hydratation der KJ-Moleküle zuschreiben, denn bei der Hydratation der Salze wird allgemein Wärme frei, daher muß mit wachsender Temperatur die Konzentration der hydratisierten Moleküle abnehmen und nicht zunehmen. Die Annahme einer wachsenden Hydratation der KJ-Moleküle mit wachsender Temperatur ist also nicht zulässig, wohl aber die Annahme, daß mit wachsendem Binnendruck und wachsender Temperatur die Konzentration der Molekülart VI des Wassers wächst und daß dadurch die χ -Werte ebenfalls wachsen, und zwar von Temperaturen an, welche um so höher liegen, je verdünnter die Lösung ist.

Optischer Nachweis der Oberschwingungen eines Piezoquarzes und der starken Abflachung seiner Resonanzkurve durch Flüssigkeitsdämpfung.

Von E. Hiedemann und N. Seifen in Köln.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 13. August 1934.)

Zum optischen Nachweis der Oberschwingungen eines Piezoquarzes wird ein scharf begrenzter Teil des von dem Quarz in Xylol erzeugten Ultraschallwellengitters nach der Methode von Bachem, Hiedemann und Asbach abgebildet. Die Zahl der Streifen in dem abgebildeten Ausschnitt läßt die angeregte Harmonische erkennen und erlaubt einen grob quantitativen Nachweis der Abflachung der Resonanzkurve des Quarzes durch die Flüssigkeitsdämpfung. Die Anregungsbereiche um einige Harmonische wurden außerdem nach der Methode von Debye und Sears untersucht; z. B. war die niedrigste Frequenz aus dem Bereich der dritten Harmonischen nur 2% größer als die Frequenz der zweiten Harmonischen, welche in der benutzten Halterung nicht angeregt werden konnte. — Zwei weitere Demonstrationsanordnungen zum Nachweis der Abflachung der Resonanzkurve werden mitgeteilt.

Die Tatsache, daß eine von Ultraschallwellen durchsetzte Flüssigkeit als optisches Gitter¹⁾ wirkt, kann natürlich benutzt werden, um nicht nur die Grundschwingung des die Ultraschallwellen erzeugenden Piezoquarzes nachzuweisen, sondern auch dessen Oberschwingungen. R. Lucas und P. Biquard haben dies schon in ihrer grundlegenden Arbeit¹⁾ gezeigt, und zwar nicht nur für den Fall eines in einer Flüssigkeit schwingenden Piezoquarzes, sondern auch für die Beugung am Ultraschallwellengitter in einem in Luft schwingenden Quarz selbst. L. Bergmann²⁾ hat die Oberschwingungen eines in einer Flüssigkeit schwingenden Quarzes näher untersucht und u. a. gezeigt, daß man mittels der Beugung am Ultraschallwellengitter auch nachweisen kann, ob mehrere Harmonische des Quarzes gleichzeitig angeregt sind.

Statt die Beugung am Ultraschallwellengitter zu benutzen, kann man die Oberschwingungen auch durch Sichtbarmachung des Ultraschallwellengitters selbst nach der Methode von Bachem, Hiedemann und Asbach³⁾ nachweisen. Für einen in Luft schwingenden Quarz haben dies kürzlich E. Hiedemann, H. R. Asbach und K. H. Hoesch⁴⁾ gezeigt.

¹⁾ P. Debye u. F. W. Sears, Proc. Nat. Acad. Amer. **18**, 409, 1932; R. Lucas u. P. Biquard, Journ. de phys. et le Radium **3**, 464, 1932. —

²⁾ L. Bergmann, Phys. ZS. **34**, 761, 1933; Hochfrequenztechn. u. Elektroakust. **43**, 83, 1934. — ³⁾ Ch. Bachem, E. Hiedemann u. H. R. Asbach, Nature **133**, 176, 1934; ZS. f. Phys. **87**, 734; **88**, 395, 1934. — ⁴⁾ E. Hiedemann, H. R. Asbach u. K. H. Hoesch, Naturwissenschaften **22**, 465, 1934; ZS. f. Phys. **90**, 322, 1934.

Es sollen jetzt einige Versuche zum Nachweis der Oberschwingungen eines in einer Flüssigkeit schwingenden Quarzes beschrieben werden, die sich besonders gut zur Demonstration vor einem größeren Auditorium eignen.

Ein Piezoquarz¹⁾ von der Grundfrequenz 697,6 kHz (Querschnitt $30 \times 30 \text{ mm}^2$, senkrecht zu x , Dicke 4,12 mm) wurde in einer Resonatorschaltung erregt. Der Quarzhalter wurde absichtlich nicht in einer Spezialküvette befestigt, sondern in einer der üblichen Spiegelglasküvetten, wie z. B. von der Firma E. Leybold's Nachfolger in Köln für Demonstrationsversuche geliefert werden. Der Querschnitt der Küvette war $50 \times 50 \text{ mm}^2$; sie war mit Xylol gefüllt.

Die optische Anordnung zur Abbildung des Ultraschallwellengitters in der Flüssigkeit war die von Bachem, Hiedemann und Asbach²⁾ beschriebene; sie ist aus Fig. 1 ersichtlich. Eine Lichtquelle (für Demonstrationsversuche z. B. eine kleine Bogenlampe) wird mittels einer Linse auf

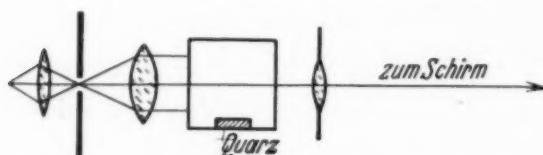


Fig. 1. Optische Anordnung zur Abbildung des Ultraschallwellengitters in einer Flüssigkeit.

Projektionsobjektiv dient ein Mikroskopobjektiv von 4 cm Brennweite. Es wurde ein scharf begrenzter Ausschnitt aus dem Ultraschallwellengitter abgebildet, der so klein gewählt war, daß man bei den ersten Harmonischen die Streifen bequem abzählen konnte.

Bei der Grundfrequenz beobachtet man z. B. etwa acht Streifen. Die starke Abflachung der Resonanzkurve des Quarzes durch die Dämpfung in der Flüssigkeit kann man in einfachster Weise demonstrieren, indem man die Frequenz des Senders erniedrigt, bis z. B. gerade sieben Streifen zu beobachten sind, und indem man nachher die Frequenz erhöht, bis z. B. gerade neun Streifen zu zählen sind. Erregt man auf einer höheren Harmonischen, so wird die Streifenzahl ein Vielfaches derjenigen für die Grundfrequenz. Bei dem angegebenen Quarz konnte man die Streifenzahl bei der dritten Harmonischen noch ohne Mühe abzählen und auch bei ihr die Abflachung der Resonanzkurve demonstrieren. Bei höheren Harmonischen ist es zweckmäßig, nur auf die augenfällige Zunahme der Streifenzahl hinzuweisen. Die Anregung auf benachbarten Frequenzen zu zeigen,

einen Spalt scharf abgebildet, der im Brennpunkt eines Objektivs steht. Das aus dem Objektiv austretende parallele Strahlenbündel tritt senkrecht zum Ultraschallstrahl in die Küvette ein. Als

Strahl in die Küvette ein. Als

¹⁾ Geliefert von der Firma Dr. Steeg und Reuter, Bad Homburg. —

²⁾ Ch. Bachem, E. Hiedemann u. H. R. Asbach, Nature **133**, 176, 1934; ZS. f. Phys. **87**, 734 und **88**, 395, 1934.

ist bei größeren Streifenzahlen nicht zu empfehlen, da eine Abzählung für eine Demonstration zu mühsam würde.

Die Fig. 2 gibt vom Projektionsschirm abphotographierte Aufnahmen solcher Demonstrationen wieder. (Der Schirmabstand war bei diesen Aufnahmen 2 m; er blieb während der verschiedenen Aufnahmen ebenso unverändert wie alle sonstigen Teile der optischen Anordnung.) Die starke Abflachung der Resonanzkurve des Quarzes durch die Dämpfung in der Flüssigkeit tritt sehr klar aus dem weiten Anregungsbereich um eine Harmonische hervor.

Wenn man in einer Aufnahme aus dem Bereich der ersten Harmonischen acht Streifen abzählt und in einer Aufnahme aus dem Bereich der dritten Harmonischen genau 16, so könnte man denken, daß man bereits in den Bereich der zweiten Harmonischen gelangt sei.

Da der Quarz einseitig fest auf den Quarzhalter gekittet worden war, so erschien von vornherein aus Symmetriegründen eine Anregung einer geraden Harmonischen als nicht wahrscheinlich. Genauere Untersuchung der Bereiche

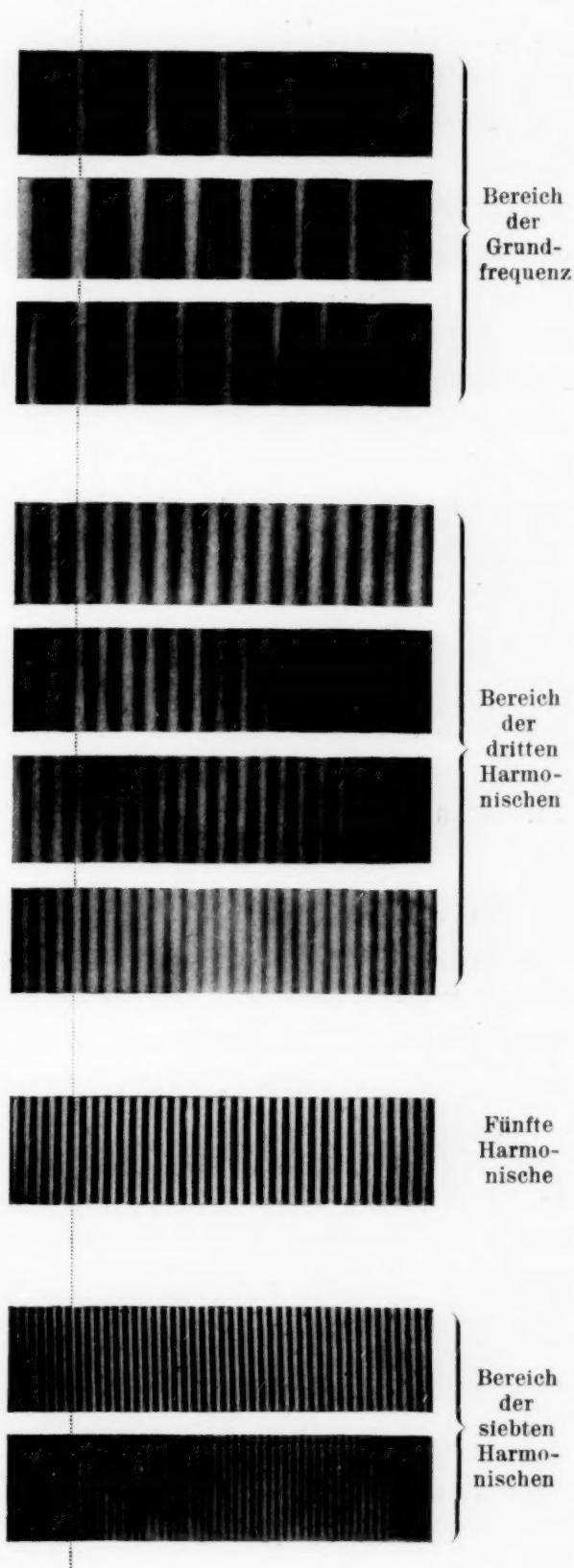


Fig. 2.
Gleiche Schallfeldausschnitte bei Anregung des Quarzes auf verschiedenen Frequenzen.

um die ungeraden Harmonischen zeigte denn auch, daß man zwar sehr nahe an die Frequenz der geraden Harmonischen herankommen konnte, auf diesen selbst aber nicht anregen konnte. Da die Beugung am Ultraschallwellengitter sich noch bei geringeren Ultraschallenergien nachweisen läßt, wie die Abbildung des Ultraschallwellengitters selbst, wurde der Anregungsbereich um die ungeraden Harmonischen mittels des Beugungseffektes untersucht. Bei dem benutzten Sender lag der Anregungsbereich der ersten Harmonischen (697,6 kHz) zwischen 560 und 935 kHz. Der Bereich der dritten Harmonischen (2092,8 kHz) war von 1421 bis 2143 kHz. Die niedrigste Frequenz aus dem Bereich der dritten Harmonischen (1421 kHz) war also nur um rund 2 % höher als die Frequenz 1395,2 kHz der nicht anregbaren zweiten Harmonischen. Bereich der fünften Harmonischen: 3140 bis 3700 kHz; derjenige der siebten Harmonischen: 4685 bis 5252 kHz. Die Abflachung der Resonanzkurve durch die Flüssigkeitsdämpfung läßt sich auch mittels der Beugung am Ultraschallwellengitter zeigen. Doch stört hierbei im allgemeinen die Abhängigkeit der Zahl der auftretenden Beugungsspektren von der Ultraschallintensität. Es ist deshalb bereits früher¹⁾ eine Anordnung angegeben worden, mittels der man die Aufmerksamkeit auf die Änderung des Abstandes der Beugungsbilder lenken kann.

Es seien in diesem Zusammenhange zwei weitere Demonstrationsanordnungen erwähnt. Man kann z. B. durch mehrfache Spiegelung den Lichtweg so vergrößern, daß auf einem Projektionsschirm gerade zwei Beugungsspektren im Abstande von etwa 10 cm zu sehen sind. Die Änderung dieses Abstandes mit Änderung der Frequenz läßt sich dann gut beobachten.

Noch demonstrativer ist folgende Anordnung. Man benutzt eine Lochblende nach der Methode von R. Bär und Edgar Meyer²⁾ und stellt durch Reflexion des Ultraschallstrahls an einem um 45° geneigten Reflektor ein Kreuzgitter³⁾ her. Das Kreuzgitterspektrum der Lochblende zieht sich

¹⁾ E. Hiedemann und H. R. Asbach, Phys. ZS. **34**, 494, 1933. —

²⁾ R. Bär und Edgar Meyer, ebenda **34**, 393, 1933. — ³⁾ Man kann durch geeignet angebrachte Reflektoren auch Raumgitter herstellen — siehe z. B. E. Hiedemann u. H. R. Asbach, ZS. f. Phys. **87**, 442, 1934 — und auch Laue-Diagramme mit nur einem Piezoquarz erhalten, doch ist hierzu eine so sorgfältige Herstellung und Justierung der Reflektoren notwendig, daß es zu diesem Zweck sich empfiehlt, mit zwei Quarzen und einem Reflektor zu arbeiten, wenn man eine billigere Anordnung benutzen will als die zuerst von Cl. Schaefer u. L. Bergmann — Berl. Ber. 1934, S. 152 — für die Herstellung von Laue-Diagrammen mit optischen Wellen angegebene Anordnung mit drei Quarzen.

bei Erniedrigung der Frequenz in sehr anschaulicher Weise zusammen und dehnt sich bei Erhöhung der Frequenz entsprechend aus.

Allen diesen Möglichkeiten der Demonstration der Abflachung der Resonanzkurve des Piezoquarzes durch die Flüssigkeitsdämpfung würden wir aber die Abbildung des Ultraschallwellengitters selbst vorziehen, schon weil diese eine — wenn auch grobe — quantitative Verfolgung der Frequenzänderung mühelos ermöglicht.

Es sei übrigens darauf hingewiesen, daß — wie aus der Fig. 2 ersichtlich — die Abbildung des Ultraschallwellengitters bei einer gegebenen Energie für eine bestimmte Frequenz eine optimale ist. Das steht in Übereinstimmung mit theoretischen Überlegungen, welche zeigen, daß die Wirkung des Schallstrahles auf das Licht u. a. von dem Verhältnis der Länge des Lichtweges durch den Schallstrahl zur Schallwellenlänge abhängt.

Herrn Prof. Dr. H. Falkenhagen, dem Leiter der Abteilung für Elektrolytforschung am Physikalischen Institut der Universität Köln danken wir auch an dieser Stelle für seine Förderung dieser Untersuchung. Der Johann-Hamspohn-Stiftung an der Universität Köln, sowie der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft verdanken wir die Mittel zur Ausführung dieser Versuche.

Köln, Physikalisches Institut, Abteilung für Elektrolytforschung, im August 1934.

Einige Interferenzversuche mit Ultraschallwellen.

Von **Ch. Bachem** und **E. Hiedemann** in Köln.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 17. August 1934.)

Bei der Reflexion von Ultraschallwellen treten Interferenzerscheinungen auf, welche bei den nicht-stroboskopischen Methoden zur Sichtbarmachung von Ultraschallwellen Bilder liefern, die auch dann das Aussehen einer stehenden Welle haben, wenn eine solche gar nicht vorhanden ist. Diese Streifenbilder sind die Spuren der Amplitudenmaxima der durch die Interferenz zwischen einfallender und reflektierter Welle entstehenden Kombinationswelle. — Für didaktische Zwecke können solche Versuche auch mit einer geeigneten Wellenwanne ausgeführt werden.

Versuche mit Ultraschallwellen. Ultraschallwellen in Flüssigkeiten¹⁾ und festen Körpern²⁾ lassen sich, wie wir in verschiedenen Mitteilungen zeigen konnten, in Form scharfer Streifenbilder optisch abbilden. Bei stehenden Wellen gelingt diese Abbildung ohne weiteres, bei fortschreitenden erst bei stroboskopischer Beobachtung.

Man kann unter Umständen auch ohne stroboskopische Belichtung scharfe Streifenbilder erhalten, wenn stehende Wellen im üblichen Sinne nicht vorhanden sind. Diese Streifenbilder treten auf, wenn sich bei einer Reflexion einfallende und reflektierte Welle superponieren. Wenn man die Superposition rechnerisch durchführt, erhält man als Ergebnis die sogenannte Kombinationswelle, die sich mit einer modulierten Wellenfront längs des Reflektors ausbreitet. Die Streifenbilder, die man in diesem Falle erhält, sind nichts anderes als die Spuren der Amplitudenmaxima dieser Kombinationswelle.

Das Zustandekommen dieser Streifen lässt sich anschaulich verfolgen, wenn man die Vorgänge am Reflektor im Stroboskop betrachtet. Die Fig. 1, die bei einer Frequenz von 3000 kHz in Xylol erhalten wurde, zeigt einen Ausschnitt aus dem Streifensystem an einem Konvexspiegel. Die Schallwelle trifft, von links kommend, auf ein zylindrisches Stück Messing, das als Konvexspiegel benutzt wurde. Es bildet sich ein System von Streifen, deren Abstand mit wachsendem Einfallsinkel der Schallwelle rasch zunimmt. (Die schwachen horizontalen Streifen röhren von mehrfachen Reflexionen an der Oberfläche her und sollen hier nicht näher diskutiert werden.) Diese Änderung des Abstandes mit dem Einfallsinkel ist auf einer früheren³⁾ Aufnahme des Streifenbildes vor einem Konvexspiegel nicht

¹⁾ Ch. Bachem, E. Hiedemann u. H. R. Asbach, Nature **133**, 176, 1934; ZS. f. Phys. **87**, 734; **88**, 395, 1934; Ch. Bachem, ebenda **87**, 738, 1934; Ch. Bachem u. E. Hiedemann, ebenda **89**, 502, 1934; E. Hiedemann u. N. Seifen, ebenda **91**, 413, 1934. — ²⁾ E. Hiedemann, H. R. Asbach u. K. H. Hoesch, Naturwissenschaften, **22**, 465, 1934; ZS. f. Phys. **90**, 322, 1934. — ³⁾ Ch. Bachem, E. Hiedemann u. H. R. Asbach, Nature **133**, 176, 1934; ZS. f. Phys. **87**, 734, 1934.

merklich, da dort die vorkommenden Einfallsinkel nicht allzu verschieden waren.

Eine stroboskopische Aufnahme macht dieses Bild ohne weiteres verständlich. Die Fig. 2 ist mit intermittierender Belichtung — Kerr-Zelle — aufgenommen. Die Kompressionsmaxima der von dem links stehenden Quarz an kommenden ebenen Schallwellen sind als senkrechte Streifen zu

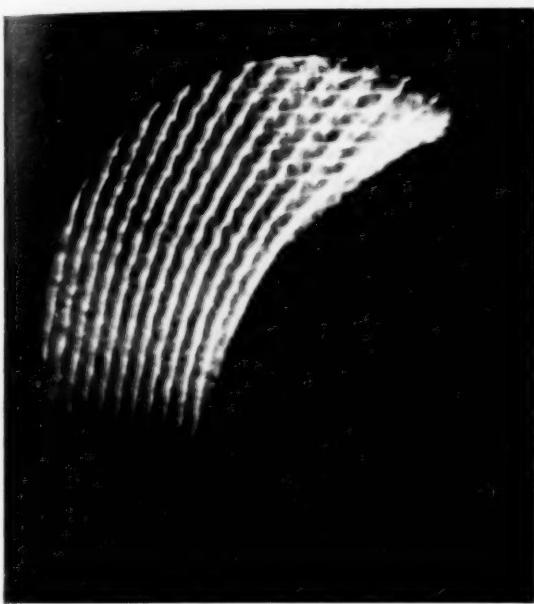


Fig. 1. Interferenz zwischen ankommen-
der und reflektierter Ultraschallwelle an
einem Konvexspiegel in Xylol bei 3000 kHz.

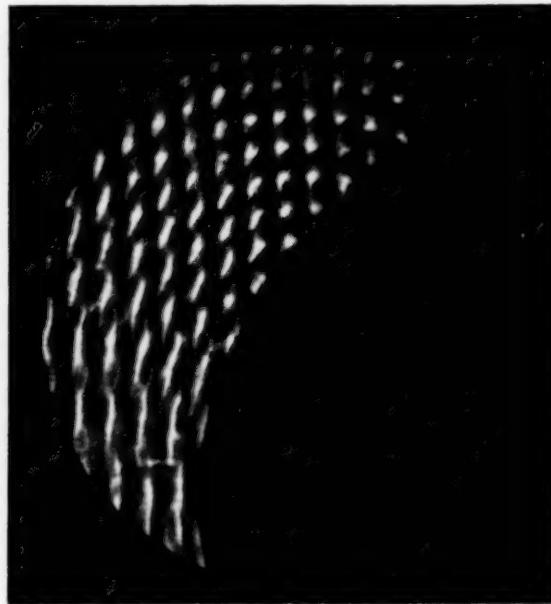


Fig. 2. Der gleiche Ausschnitt aus
dem Schallfeld bei stroboskopischer
Belichtung.

erkennen. Die Schnittpunkte der Kompressionsmaxima der am Spiegel reflektierten mit denjenigen der einfallenden Welle sind je nach dem Schnittwinkel als helle Striche oder Punkte kenntlich.

Diese hellen Schnittpunkte wandern längs der reflektierenden Fläche als modulierte Wellenfront (s. Fig. 1).

Die Geschwindigkeit v , mit der sich diese Schnittpunkte bewegen — die Phasengeschwindigkeit der sogenannten Kombinationswelle ist für den Fall einer ebenen Welle und eines ebenen Reflektors bekanntlich¹⁾

$$v = v_0 / \sin \alpha, \quad (1)$$

worin v_0 die Schallgeschwindigkeit und α den Einfallsinkel der Schallwelle bedeutet. Bezeichnet λ die Schallwellenlänge, so ist der gegenseitige Abstand d der Streifen

$$d = \lambda / 2 \cos \alpha. \quad (2)$$

Die Beziehungen (1) und (2) ergeben sich bekanntlich rechnerisch, lassen sich aber auch direkt aus der Anschauung des Bildes gewinnen.

¹⁾ Siehe z. B. G. Joos, Lehrb. d. theoret. Physik. Leipzig 1932. S. 54.

Bei senkrechtem Einfall gehen diese Schnittpunktsbahnen stetig in die Streifen der stehenden Welle über. Dieser stetige Übergang ist insofern bemerkenswert, als es aus dem Anblick des Streifenbildes nicht möglich ist, zu entscheiden, ob schon eine wirklich stehende Welle, die nach Reflexion beim Einfallswinkel 0 entstanden ist, vorliegt, oder ob die Reflexion bei einem kleinen Winkel α erfolgt ist. Um zum Ausdruck zu bringen, daß in der Abbildung dem Aussehen nach eine stehende Welle vorzuliegen scheint, könnte man solche Bilder etwa als Abbildungen „pseudo-stehender Wellen“ bezeichnen.

Wenn nicht-stroboskopische Sichtbarmachungsmethoden — das gilt nicht nur für unsere optische Abbildungsmethode, sondern auch für die

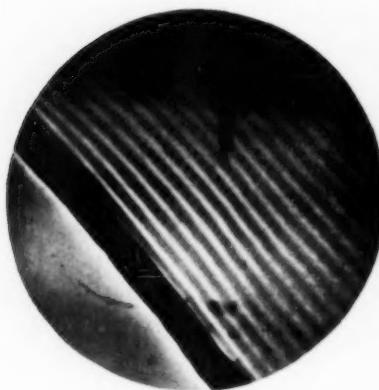


Fig. 3. Interferenz bei Reflexion unter 45° mit Wasserwellen bei 50 Hz.

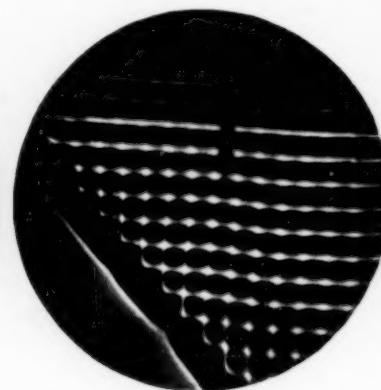


Fig. 4. Derselbe Vorgang bei stroboskopischer Beleuchtung.

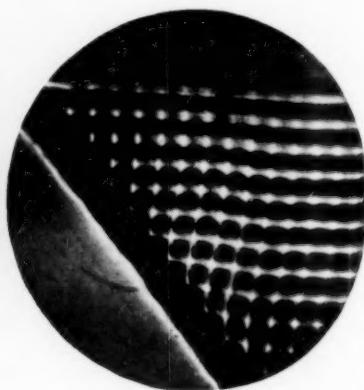


Fig. 5. Derselbe Vorgang stroboskopisch und nicht-stroboskopisch auf derselben Platte aufgenommen.

beiden Methoden¹⁾ von Boyle und seinen Mitarbeitern — zur Messung von Ultraschallgeschwindigkeiten benutzt werden, so darf man also nach den obigen Ausführungen die Schärfe der Bilder noch keineswegs als einen Beweis für richtige Justierung ansehen. Da die Kontrolle einer einwandfreien Justierung bei Präzisionsmessungen sehr erwünscht ist, sei darauf hingewiesen, daß bei der optischen Abbildung der Ultraschallwellen eine solche z. B. durch eine stroboskopische Beobachtung leicht ausgeführt werden kann. Das Kriterium für eine richtige Justierung ist dabei, daß auch im stroboskopischen Bilde die Streifen über eine größere Länge ohne Unterbrechung verlaufen. Ist dies der Fall, dann sind ankommende und reflektierte Welle wirklich parallel, und es ist dann der Streifenabstand nur durch die Schallwellenlänge bedingt; also im stroboskopischen Bilde gleich der Schallwellenlänge, im nicht-stroboskopischen Bilde gleich der halben Schallwellenlänge.

¹⁾ R. W. Boyle u. J. F. Lehmann, Report Canad. Res. Coun. May 1923; R. W. Boyle, J. F. Lehmann u. C. D. Reid, Trans. Roy. Soc. Canada (3) **19**, 167, 1925.

Demonstrationsversuche mit Wasserwellen. Für didaktische Zwecke lassen sich diese Interferenzerscheinungen mit einfachen Mitteln demonstrieren. Wir benutzten hierzu eine neue Demonstrationswellenwanne nach O. Brandt und H. Freund¹⁾, die — wie aus den Fig. 3 bis 5 hervorgeht — recht scharfe Streifenbilder liefert. Die neue Wellenwanne ist für diese Zwecke wegen der durchweg benutzten verhältnismäßig hohen Frequenz von 50 Hz besser geeignet als andere Systeme, bei denen man die einzelnen Wellenfronten noch mit dem Auge verfolgen kann.

Fig. 3 zeigt das Streifensystem vor einem ebenen Reflektor beim Einfallswinkel 45°. Die ebenen Wellen kommen von dem oben stehenden Erreger und werden vom Reflektor nach rechts hin reflektiert. Man erkennt das Streifensystem genau parallel zum Reflektor. Dasselbe Streifensystem konnten R. W. Boyle, J. F. Lehmann und C. D. Reid (l. c.) bei Ultraschall mit Hilfe von Staubfiguren erhalten.

Bei stroboskopischer Belichtung erhält man Fig. 4, auf welcher die hellen Schnittpunkte der Wellenberge zu erkennen sind. Eine Verbindungsline dieser Punkte normal zum Reflektor stellt eine Wellenfront der modulierten Kombinationswelle dar, die mit der Periode $\lambda/\cos\alpha$ moduliert ist, und die beim Vorwärtsschreiten das Streifenbild der Fig. 3 liefert.

Während sich die Streifenbilder der Fig. 3 und 4 mit der erwähnten Wellenwanne ohne weiteres demonstrieren lassen, ist die Fig. 5 nur photographisch zu erhalten. Sie wurde deshalb ausgeführt, weil sie das Zustandekommen der Streifen besonders übersichtlich zeigt. Die Aufnahme wurde so ausgeführt, daß eine Platte hintereinander stroboskopisch und nicht-stroboskopisch belichtet wurde. Die Zeit für die nicht-stroboskopische Belichtung wurde dabei sehr viel kleiner gewählt, um die beiden Fälle an der verschiedenen Intensität unterscheiden zu können. Man erkennt auf der Abbildung die hellen Interferenzpunkte, wie sie stroboskopisch sichtbar sind, und ihre Bahnen längs des Reflektors, die das Streifenbild verursachen.

Dem Leiter der Abteilung für Elektrolytforschung am Physikalischen Institut der Universität Köln, Herrn Prof. Dr. H. Falkenhagen, möchten wir auch an dieser Stelle dafür danken, daß er uns durch leihweise Überlassung von Apparaturen, die aus Mitteln der Johann-Hamspohn-Stiftung an der Universität Köln und der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für andere Zwecke beschafft worden waren, die Ausführung dieser Versuche ermöglicht hat.

Köln, Physikal. Inst., Abteilung für Elektrolytforschung, im Juli 1934.

¹⁾ O. Brandt u. H. Freund, ZS. f. d. Unterr. im Druck.

Temperaturabhängigkeit der totalen Trägerbildung in Luft. II.

Von **A. Becker** und **Ilsemarie Schaper** in Heidelberg.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 20. August 1934.)

Die in einer vorhergehenden Arbeit in Angriff genommene Frage nach der Temperaturabhängigkeit der totalen Trägerbildung in Gasen wird durch neue Versuche weiterverfolgt. Die Leitfähigkeitserzeugung geschieht wieder durch die α -Strahlung des Poloniums bei Temperaturen der Luft zwischen -180 und $+265^{\circ}\text{C}$. Wie weit hierbei die bekannte Schwierigkeit der Erreichung des Sättigungsstromes entscheidende Schlüsse in der gewollten Richtung tatsächlich zuläßt, wird durch eingehende Ermittlung der Strom-Spannungskurven bis zu Elektrodenspannungen von 6000 Volt hinauf geprüft. Diese Kurven zeigen eine erhebliche Abnahme des Rekombinationseinflusses mit wachsender Temperatur und deuten an, daß die Frage des Sättigungsmangels bei höheren Temperaturen offenbar praktisch an Bedeutung völlig zurücktritt. Danach darf von der Fortführung der Versuche zu weiter gesteigerten Temperaturen ein quantitativ gesichertes Ergebnis bezüglich unseres Problems erwartet werden, wenn es auch nahe liegt, die bisherige Beobachtung schon im Sinne eines geringen Temperatureinflusses auf die totale Trägerbildung zu deuten.

Die Benutzung der α -Strahlung zur Leitfähigkeitserzeugung hat den großen Vorteil, daß es hier leicht gelingt, in verhältnismäßig kleindimensionalen Räumen schon bei normalem Gasdruck eine völlige Ausnutzung der Strahlenergie im Gas zu erreichen, wie dies für die Untersuchung der *totalen Trägerbildung* erforderlich ist. Dem steht aber der Nachteil gegenüber, daß die restlose Erfassung aller gebildeten Elektrizitätsträger infolge der Kolonnenbildung großen Schwierigkeiten begegnet. Um die Bedeutung dieser Schwierigkeiten für die Lösung der von uns aufgeworfenen Frage festzustellen, haben wir unsere frühere, mehr orientierende Untersuchung¹⁾ vornehmlich in der Richtung erweitert, daß wir die Größe der wirksamen Felder einerseits durch Verringerung der räumlichen Abmessungen der Meßanordnung, andererseits durch beträchtliche Steigerung der benutzten Elektrodenspannungen vermehrt haben.

Die *Versuchsanordnung* ist im wesentlichen diejenige der früheren Arbeit. Ein mit dem Elektrometer in leitender Verbindung befindliches Poloniumpräparat steht in der Achse eines zylindrischen Gefäßes, dessen leitende Wand auf Spannung gebracht wird. Das ganze Gefäß wird entweder mit flüssiger Luft oder fester Kohlensäure gekühlt oder mit Hilfe

¹⁾ A. Becker u. I. Schaper, ZS. f. Phys. **79**, 186, 1932.

eines umgelegten Heizdrahtes geheizt, während ein dauernd in flüssiger Luft stehender Kühlansatz etwaige dampfförmige Verunreinigungen des Meßgases festhält. An Stelle des früheren Meßraumes von 8 cm Durchmesser haben wir zwei engere Gefäße benutzt, von denen das eine nur 3 cm Durchmesser und einen 0,4 cm dicken Poloniumträger besitzt, während das andere 5,6 cm weit ist mit einer Innenelektrode von 1 cm Durchmesser und Höhe. Zur vollen Strahl ausnutzung ist daher bei normaler Temperatur in beiden Gefäßen mehr als Atmosphärendruck erforderlich.

Die Abhängigkeit des Leistungsstromes vom Gasdruck im engen Gefäß zeigt Fig. 1 für Zimmer temperatur und -180° und für Spannungen von 1000 bis 3800 Volt. Bezuglich der Spannungs abhängigkeit ist allgemein zu bemerken, daß das Vorzeichen derselben keine Rolle spielt. Bei -180° wird volle Strahl ausnutzung etwa bei Atmosphärendruck (b) erzielt, während bei $+20^\circ$ der Dichte entsprechend etwa 3 Atm. erforderlich sind. Bei beiden Kurven macht sich mit steigendem Druck wie früher Sättigungsmangel geltend, der bei $+20^\circ$ allerdings nur beim Übergang von 1000 zu 3800 Volt beträchtlich in Erscheinung tritt.

Für den weiteren Meßraum, auf den sich alle folgenden Beobachtungen beziehen, gibt Fig. 2 die entsprechenden Strom-Druckkurven, wie sie mit einer Elektrodenspannung von 5000 Volt erhalten worden sind. Es fällt auf, daß bei -180° der unterhalb einer Atmosphäre über ein größeres Druckbereich praktisch konstante Leistungsstrom beim Übergang zu größeren

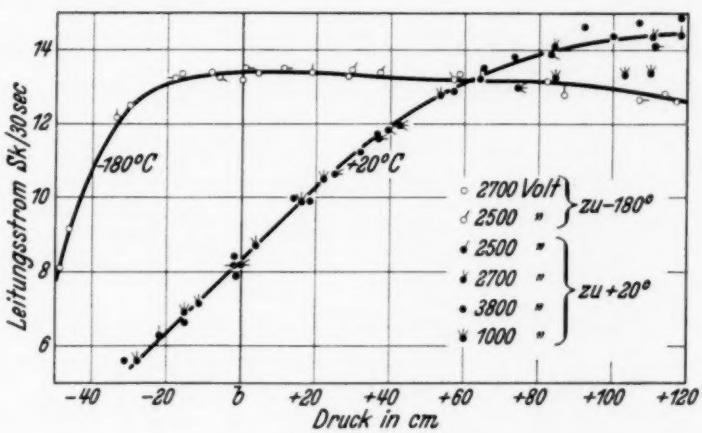


Fig. 1. Strom-Druckkurven im engen Meßraum (3 cm).

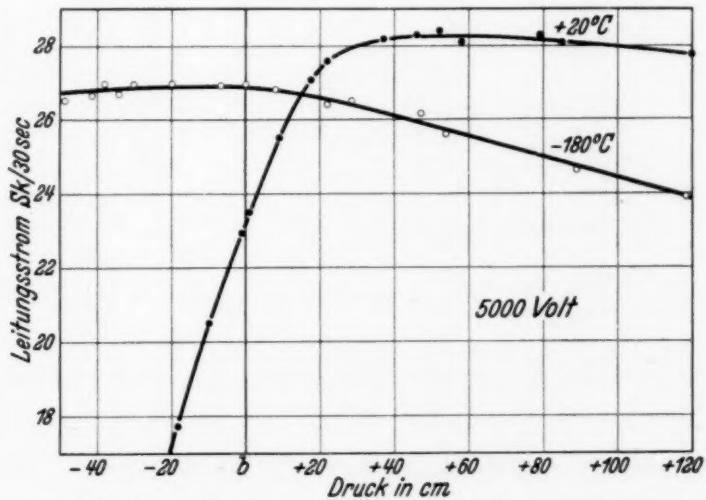


Fig. 2. Strom-Druckkurven im weiten Meßraum (5,6 cm).

Drucken auch bei dieser relativ hohen Spannung erheblich abfällt, während bei $+20^\circ$ innerhalb des betrachteten Druckbereichs sich ein Sättigungs mangel naturgemäß noch weniger bemerkbar macht.

Für die Untersuchung des Temperatureinflusses auf die Trägerbildung können danach nur solche Gasdrücke zur Verwendung kommen, für welche einerseits volle Strahlausnutzung sichergestellt ist und für welche andererseits die *Dichte* des Gases bei den verschiedenen Temperaturen die gleiche ist. Mit welcher Annäherung bei dieser Dichte der Sättigungs fall erreicht wird, muß dann aus *Strom-Spannungskurven* abzuleiten versucht werden. Wir geben in Fig. 3 solche Kurven, wie sie bei einer Spannungs-

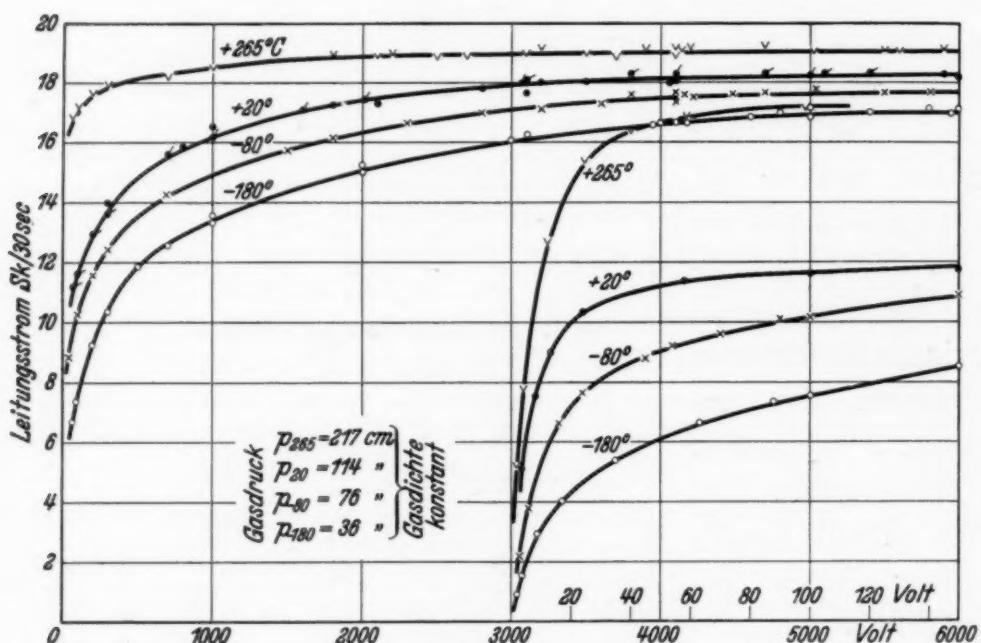


Fig. 3. Stromspannungskurven bei vier Temperaturen.

veränderung bis zu 6000 Volt für vier verschiedene Temperaturen bei konstanter Gasdichte erhalten worden sind.

Man erkennt, daß eine beträchtliche Temperaturabhängigkeit des Stromanstiegs vorhanden ist, die besonders deutlich bei kleineren Spannungen hervortritt und anzeigt, daß die bei tiefen Temperaturen sehr erhebliche Trägerrekombination mit wachsender Temperatur stark zurücktritt. Während beispielsweise der Übergang von 100 zu 1000 Volt eine Stromsteigerung hervorruft, die bei -180° das 1,80fache beträgt, wird bei $+265^\circ$ nur das 1,08fache erreicht. Wenn hiernach die Erzielung des Sättigungswertes bei höheren Temperaturen wesentlich erleichtert erscheint, so bleibt zu beachten, daß hierfür immerhin Spannungen in Betracht kommen können, welche den Wert von 1000 Volt erheblich

überschreiten. Zwar ist bei unseren Messungen bei $+ 265^\circ$ zwischen 2000 und 6000 Volt kein Stromanstieg mehr nachweisbar, so daß der hier vorhandene Maximalwert offenbar praktisch als Sättigungswert betrachtet werden darf. Wollen wir aber zum Vergleich etwa die bei $+ 20^\circ$ festgestellte Kurve heranziehen, so zeigt sich, daß zwischen 1000 und 6000 Volt hier noch ein Stromanstieg von etwa 12% auftritt und daß erst bei dieser höchsten Spannung etwa Sättigungsstrom angezeigt ist. Betrachten wir schließlich noch den beobachteten Stromanstieg etwa zwischen 3000 und 6000 Volt, so beträgt dieser bei $+ 20^\circ$ 2,0%, bei $- 80^\circ$ 3,4% und bei $- 180^\circ$ 6,1%. Vergleichen wir damit die Stromunterschiede der beiden tiefsten Temperaturen gegenüber 20° bei 6000 Volt, welche für $- 80^\circ$ 3,3%, für $- 180^\circ$ etwa 7,4% betragen, so erscheint es nicht unmöglich, diese Unterschiede im wesentlichen auf Sättigungsmangel bei den tiefen Temperaturen zurückzuführen.

Beim Vergleich der den verschiedenen Temperaturen zugehörigen Höchstwerte der Leitungsströme untereinander ist allerdings noch zu berücksichtigen, daß zwar der

Verlauf jeder einzelnen Kurve an sich durch die Meßweise (Zickzackbeobachtung) völlig sichergestellt ist, daß aber die für den Vergleich der Absolutwerte der verschiedenen Meßreihen erforderliche Konstanz der Versuchsbedingungen nicht von vornherein als verbürgt gelten kann. Wir haben daher im Bereich hoher Spannungen besondere Anschlußmessungen in der Weise durchgeführt, daß wir die für den Vergleich in Betracht kommenden Versuchsbedingungen in einander unmittelbar folgenden Meßreihen mehrfach abwechselnd hergestellt haben. Fig. 4 zeigt das Ergebnis solcher Messungen bei 6000 Volt für Luft von $+ 20^\circ$ und $- 180^\circ$ bei Drucken, die nach Fig. 2 den Höchststrom liefern. Zur Veranschaulichung der Meßgenauigkeit sind die Einzelbeobachtungen getrennt eingetragen, und ihr jeweiliger Mittelwert, der in den bisherigen Kurven allein verzeichnet war, ist durch einen horizontalen Strich angedeutet. Man sieht, daß die Übereinstimmung dieser Mittelwerte bei gleichartigen Bedingungen eine sehr befriedigende ist. Für den

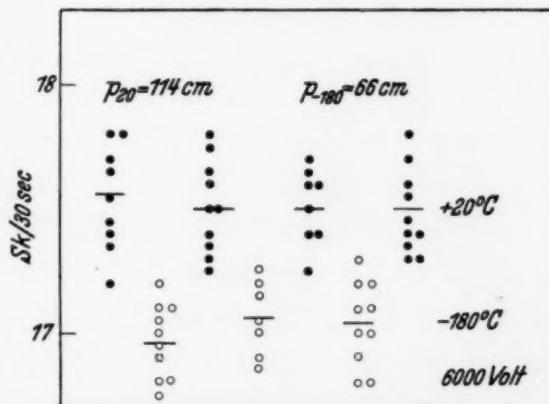


Fig. 4. Temperaturabhängigkeit des Höchststroms bei 6000 Volt.

Wertunterschied bei beiden Temperaturen ergibt sich hier 3%, was um so mehr für die Berechtigung unseres obigen, hierauf bezüglichen Schlusses spricht.

In Fig. 5 werde schließlich das Ergebnis einer ausgedehnten Meßreihe mitgeteilt, in welcher sowohl die Spannung wie die Temperatur verändert worden ist. Es zeigt sich, daß die Mittelwerte der beiden getrennten Meßreihen bei 20° für jede der beiden Spannungen völlig übereinstimmen und daß die Steigerung der Spannung von 4100 auf 5100 Volt eine Strom-

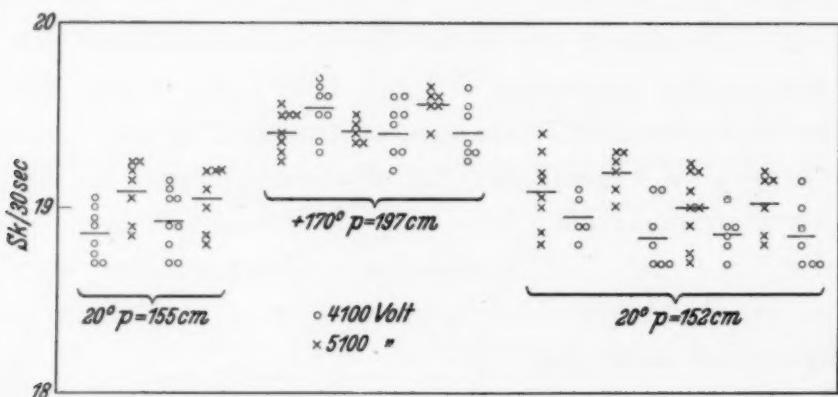


Fig. 5. Temperatur- und Spannungsabhängigkeit des Höchststroms.

steigerung von 1% hervorruft. Bei +170° ist der Mittelwert des Stromes für beide Spannungen der gleiche und liegt um 2,1% höher als der bei 5100 Volt gemessene Mittelwert für 20°. Dies entspricht sehr befriedigend der aus Fig. 3 hervorgehenden Stromsteigerung um 3,8% beim Übergang von 20 auf 265°. Wenn auch der Temperatureinfluß in diesem Falle ein nur geringfügiger ist, so glauben wir in unseren Messungen hier doch eine Andeutung für eine nicht ausschließlich durch Sättigungsmangel erklärbare Stromsteigerung mit wachsender Temperatur sehen zu dürfen. Diese bereits auf Grund der älteren Messungen ausgesprochene Vermutung wird jedenfalls durch die gegenwärtige Erweiterung des Beobachtungsmaterials nicht zwingend entkräftet. Wir hoffen aber, demnächst von anderer Seite zu größerer Sicherheit vordringen zu können.

Wir haben der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Gewährung eines Stipendiums an den einen von uns (I. Schaper) bestens zu danken.

Heidelberg, Physikal.-radiol. Institut u. Theoret.-physikal. Apparat.